



Conception de nouveaux matériaux conducteurs extensibles à base de multicouches de polyélectrolytes sur support silicone

Christine De de Saint-Aubin Saint-Aubin

► To cite this version:

Christine De de Saint-Aubin Saint-Aubin. Conception de nouveaux matériaux conducteurs extensibles à base de multicouches de polyélectrolytes sur support silicone. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2013. Français. NNT : 2013MULH8652 . tel-01208036

HAL Id: tel-01208036

<https://theses.hal.science/tel-01208036>

Submitted on 1 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
ÉCOLE DOCTORALE JEAN-HENRI LAMBERT ED 494

Doctorat

Chimie des Matériaux

Christine de SAINT-AUBIN
Ingénieur chimiste de l'École Européenne
des Hautes Études des Industries Chimiques de Strasbourg (EHICS)
Agrégée de Sciences physiques - option Chimie

**CONCEPTION DE
NOUVEAUX MATÉRIAUX CONDUCTEURS EXTENSIBLES
À BASE DE MULTICOUCHES DE POLYÉLECTROLYTES
SUR SUPPORT SILICONE**

Thèse dirigée par :
Marie-France VALLAT, Pierre SCHAAF et Michel NARDIN.

soutenue publiquement le :
20 septembre 2013

Jury :

Pr. Alain JONAS, Université catholique de Louvain (président)
Pr. Claudine FILIÂTRE, Université de Franche-Comté (rapporteur)
Dr. Michel RAWISO, Directeur de recherche, CNRS (rapporteur)
Dr. Marie-France VALLAT, Chargée de recherche, CNRS
Pr. Pierre SCHAAF, Professeur, Université de Strasbourg
Dr. Michel NARDIN, Directeur de recherche, CNRS
Dr. Joseph HEMMERLÉ, Ingénieur de recherche, INSERM

À mes parents,
à ma sœur Céline,
à mon époux Vincent,
à mon fils Galthier.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Vincent Bresson, mon époux pour son soutien à mon projet de thèse. Ce soutien constituait en effet un prérequis indispensable à la réussite de ce projet ambitieux. À savoir reprendre des études exigeantes en parallèle de mon activité professionnelle et ce, tout en assurant pleinement mes responsabilités familiales, notamment auprès de notre enfant en bas âge. Le soutien indéfectible de Vincent dans toutes les tâches du quotidien ainsi que ses encouragements m'ont permis d'accomplir ce projet qui était en moi.

Le travail décrit dans cette thèse a été réalisé à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), au sein de l'équipe « Surfaces et Interfaces Complexes – Adhésion ». Je remercie ainsi Cathie Vix, directrice de l'IS2M, de m'avoir accueillie dans cet institut. Cette thèse a été en partie financée par l'Agence Nationale de La Recherche (ANR-10-BLAN-0818 « Biostretch ») via le CNRS et par le Ministère de l'Éducation nationale via un congé de formation. Je les en remercie, de même que le groupe Physique-Chimie de l'Inspection Générale de l'Éducation nationale, pour son accord dans l'aménagement de mon temps de travail en Classes Préparatoires aux Grandes Écoles. Merci également à Brigitte Fournier, IA-IPR de Physique-Chimie de l'Académie de Strasbourg pour son soutien lors de ma demande de congé de formation. Merci enfin à l'École Doctorale Jean-Henri Lambert pour son soutien financier à ma participation au symposium international « Polyelectrolytes 2012 ».

Je veux ensuite remercier mes directeurs de thèse, Marie-France Vallat, Pierre Schaaf et Michel Nardin pour les travaux de recherche fortement interdisciplinaires qu'ils m'ont confiés et pour la liberté d'action qu'il m'ont offerte tout au long de mon travail de thèse, tout en soutenant cette liberté par de nombreux moyens, tant humains que matériels.

En particulier, je veux remercier Marie-France Vallat pour sa grande rigueur scientifique, la grande qualité de son écoute, sa disponibilité et son encadrement à la fois serein et efficace. Je lui sais également gré de m'avoir permis de participer à plusieurs colloques. Enfin, je la remercie pour tous nos échanges scientifiques et pour ses relectures attentives de mes productions, ainsi que pour le temps, dont je sais qu'il est précieux, qu'elle leur a accordé.

Merci à Pierre Schaaf pour m'avoir ouvert l'univers des surfaces et interfaces au travers de ses cours, que j'ai suivis sur les bancs de l'EHICS il y a bien des années déjà. Je le remercie également pour son accueil alors que je recherchais un sujet de thèse, ainsi que pour les équipes mulhousiennes et strasbourgeoises dont il a su m'entourer pour concrétiser mon projet. Enfin, sa soif constante d'ouvrir de nouvelles voies et ses idées, semées au cours de toutes nos discussions, ont été décisives pour l'orientation de mon travail de recherche.

Je remercie Michel Nardin pour son accueil alors que je commençais à construire mon projet de thèse. Merci également à lui pour toutes nos discussions, pour ses relectures, ainsi que pour le recul que, périodiquement, il m'a aidée à avoir sur mon propre travail. Il m'a permis de comprendre que le chemin que je traçais avançait bel et bien.

Je remercie ensuite Alain Jonas d'avoir accepté de présider mon jury lors de la soutenance de cette thèse ainsi que Claudine Filiâtre et Michel Rawiso d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Leurs yeux neufs sur le sujet et leurs très nombreuses et riches remarques m'ont permis d'aller au-delà du travail décrit dans ce manuscrit, affinant ma réflexion et m'ouvrant à de nouvelles questions.

Joseph Hemmerlé a également accepté de juger cette thèse : je le remercie tout d'abord pour cela. Mais aussi pour ses très nombreuses contributions à ma thèse, du voyage à Grenoble en quête d'un dispositif de mesure de conductivité à ses questions toujours rigoureuses et constructives, en passant par la conception d'accessoires indispensables à mes caractérisations. Je tiens à saluer son professionnalisme associé à une finesse aiguë dans sa conduite des relations humaines, et qui font que travailler avec lui est un réel plaisir.

Je remercie ensuite très chaleureusement Roxane Fabre (INSERM U1121, Strasbourg), Philippe Kunemann (IS2M, Mulhouse), Mohammad El Hajj Hassan (IS2M, Mulhouse), Boris Lakard et Tilia Patois (UTINAM, Besançon) ainsi que Mélanie Legros (ICS, Strasbourg) pour leurs précieuses contributions dans l'acquisition de données respectivement relatives à la pulvérisation cathodique d'or sur le PDMS (résistance 2 points, AFM, MEB), à la construction de divers systèmes multicouches selon la méthode 2-en-1 (ellipsométrie, UV-visible-NIR, DLS), à la construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS (ellipsométrie, UV-visible, AFM), à la conductivité de films minces selon la méthode de van der Pauw et, enfin, à la caractérisation de polyélectrolytes (SEC). Sans eux, je n'aurais évidemment pas pu rassembler autant de résultats. Mais surtout, faire équipe avec eux a été très agréable.

Merci également à Fouzia Boulmedais, Lydie Séon, Éric Gonthier, Karim Benmlih et enfin Michel Rawiso de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, respectivement pour sa relecture d'article et ses explications techniques sur l'utilisation de la QCM, pour son aide technique en QCM, pour son introduction aux techniques d'élaboration de multicouches de polyélectrolytes, pour sa réalisation de dispositifs d'élongation, et enfin pour son analyse des résultats de caractérisation de polyélectrolytes par SEC et nos discussions sur les polyélectrolytes.

Merci à Nicolas Martin de l'institut FEMTO de Besançon pour ses réponses à mes questions sur le dispositif de mesure de conductivité de van der Pauw et la mise à disposition de celui-ci.

Merci à Angela Razafitianamaharavo et Grégory Francius du LEM de Nancy pour leur contribution lors des analyses AFM Fastscan.

À l'IS2M, je tiens à remercier tout spécialement Vincent Roucoules pour les discussions que nous avons eues à diverses étapes de ma thèse et, plus particulièrement, celles sur la polymérisation plasma. Merci également à lui pour son initiation pratique à cette technique. Je me rappellerai toujours de l'épisode de polymérisation plasma atmosphérique de l'allylamine, dans un autre laboratoire, qui a fini en un beau concert de tousotements.

Toujours à l'IS2M, je tiens à remercier Marie-Paule Hirn, Simon Grée, Laurent Vonna, Stephan Knopf, Loïc Vidal, Karine Mougine, Hamidou Haidara Aissam Airoudj, Clorinthe Labbe, Hugues Bonnet, Philippe Fioux, Lavinia Balan pour leur expertise et leur aide technique lors de diverses manipulations.

Plus généralement, merci à tous les personnels techniques et administratifs qui ont facilité mon quotidien à l'IS2M, en particulier Éric Ehrhardt, Nathalie Castelein, Sylvie Forget, Josiane Pêche, Fabienne Sorgato, Natalina Muller, Louisa Idiri, Joëlle Danguy, Cyril Vaultot et Patrick Lamielle.

Merci à Faustine Spillebout, Marie Palmieri et Alicia Henry, également doctorantes à l'IS2M, pour cette aventure partagée, au laboratoire, au resto U ou ailleurs. L'aventure de ma thèse a aussi été belle grâce à vous.

Merci notamment à Lydie Ploux, Julien Poly, Claude Le Drian, Jean-Michel Becht, Delphine Josien, Irena Deroche, Olivier Soppera pour les échanges que nous avons pu avoir et qui m'ont permis d'avancer dans ma réflexion sur le métier de chercheur : il existe mille et une façons de l'être, mais toujours avec une seule et même fantastique association, celle de l'ambition et de la modestie. Je me souviendrai également de Jalal Bacharouche, Antoine Derible, Carine Diebold, Mathieu Wagner, Samer Darwich, Nelly Obeika, Mohammad Rajab, Emilia Kulaga, Doris Campos, Fabrice Stehlin, et Zheng Yuan, également doctorants à l'IS2M.

Enfin, un immense merci à ma famille, en particulier à mes parents et à ma sœur, pour leurs encouragements et leur patience, alors que je n'étais pas forcément très facile à vivre pendant ma thèse. Merci à mon fils Galthier, qui a grandi en même temps que ma thèse, et qui, je l'espère, n'aura pas eu à en être trop jaloux : tout mon temps « libre » a été pour lui et j'aurais voulu pouvoir lui en donner encore plus. Et merci à vous, mes amis, que j'ai dû un peu délaissé pendant ma thèse et qui avez su le comprendre.

RÉSUMÉ

Cette thèse propose tout d'abord une méthode originale, appelée *2-en-1*, de construction contrôlée, couche-par-couche, de films de polyélectrolytes, basée sur le dépôt d'un unique complexe polycation-polyanion. Détaillée dans le cas du poly(éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) PEDOT-PSS, la méthode est ensuite étendue avec le même succès à d'autres complexes (poly(éthylèneimine) branché-poly(4-styrènesulfonate), poly(diallyldiméthylammonium)-poly(4-styrènesulfonate) et poly(allylammonium)-poly(4-styrènesulfonate)).

Les films 2-en-1 de PEDOT-PSS sont robustes vis-à-vis d'un recuit thermique et possèdent une conductivité électronique indépendante de leur épaisseur. Cette conductivité peut être améliorée en utilisant un composite contenant des nanoparticules d'or Au Np-PEDOT-PSS. Des superstructures alternant dépôts de PEDOT-PSS et de composite ont, en outre, pu être construites.

La construction est contrôlée non seulement sur des substrats rigides (verre, wafer de silicium) mais également sur des substrats élastomère de type silicone (polydiméthylsiloxane PDMS). Le traitement du PDMS par polymérisation plasma d'EDOT sous vide permet le dépôt subséquent de films 2-en-1 de PEDOT-PSS. Par ailleurs, la pulvérisation cathodique d'or sur le PDMS permet d'obtenir des conducteurs étirables, de surcroît utilisables comme substrats de films 2-en-1 de PEDOT-PSS.

Enfin, de nouveaux complexes aqueux synthétisés par voie chimique à partir d'EDOT et d'un polysaccharide (sulfate de chondroïtine A) ont conduit à des films présentant une très bonne conduction qui peut être augmentée par inclusion de nanoparticules d'or. Ces nouveaux composés sont porteurs d'un potentiel très prometteur.

ABSTRACT

Title: Conception of new stretchable conducting materials based on polyelectrolyte multilayers on silicon substrate

This thesis proposes firstly an original method, called *2-in-1* method, for controlled, layer-by-layer, polyelectrolytes film buildup, based on the deposition of a sole polycation-polyanion complex. Detailed on the case of poly(ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS), the method was then extended with the same success to other complexes (branched poly(ethyleneimine)-poly(4-styrenesulfonate), poly(diallyldimethylammonium)-poly(4-styrenesulfonate) and poly(allylammonium)-poly(4-styrenesulfonate)).

The 2-in-1 PEDOT-PSS films are robust regarding thermal annealing and have an electronic conductivity independent of their thickness. This conductivity can be improved by using a composite containing gold nanoparticles Au Np-PEDOT-PSS. Superstructures alternating PEDOT-PSS and composite depositions were also obtained.

Film buildup is controlled not only on rigid substrates (glass, silicon wafer) but also on elastomeric substrates of the silicon type (polydimethylsiloxane PDMS). The treatment of PDMS by vacuum plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of EDOT allows subsequent deposition of 2-in-1 PEDOT-PSS films. Besides, gold sputter deposition on PDMS reaches stretchable conductors. Gold sputtered PDMS can further act as a substrate for 2-in-1 PEDOT-PSS films.

Finally, new aqueous complexes, chemically synthesized from EDOT and a polysaccharide (chondroitin sulfate A), lead to films which exhibit a very good conduction, which can be improved by the inclusion of gold nanoparticles. These new complexes are very promising in the field of conductive biomaterials.

MOTS-CLÉS – KEYWORDS

Mots-clés :

Multicouches, polyélectrolytes, méthode 2-en-1, PEDOT-PSS, électronique déformable, polymérisation plasma EDOT, polysaccharides, biomatériaux.

Keywords:

Multilayers, polyelectrolytes, 2-in-1 method, PEDOT-PSS, stretchable electronics, EDOT plasma polymerization, polysaccharides, biomaterials.

« Le sage guérit de l'ambition par l'ambition même ; il tend à de si grandes choses, qu'il ne peut se borner à ce qu'on appelle des trésors, des postes, la fortune et la faveur : il ne voit rien dans de si faibles avantages qui soit assez bon et assez solide pour remplir son cœur, et pour mériter ses soins et ses désirs ; il a même besoin d'efforts pour ne pas les trop dédaigner. Le seul capable de le tenter est cette sorte de gloire qui devrait naître de la vertu toute pure et toute simple ; mais les hommes ne l'accordent guère, et il s'en passe. »

Jean de LA BRUYÈRE, *Les Caractères*.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des abréviations	14
Liste des figures	15
Liste des tableaux	25
Introduction	26
A. L'électronique déformable	27
1. Présentation	27
2. Métal et élastomère	28
3. Espèce carbonée et élastomère	31
4. Polymère conducteur et élastomère	32
5. Conclusion	32
B. Le PDMS	32
C. Le PEDOT-PSS	34
1. Présentation	34
2. Électronique extensible et PEDOT-PSS	36
3. Dépôt sur du PDMS	36
D. Construction de films de polyélectrolytes : la méthode couche-par-couche cpc (layer-by-layer lbl)	39
E. Conclusion	41
I. Principales techniques de caractérisation	42
A. Diffusion dynamique de la lumière	42
1. Limitations dues à l'échantillon	42
2. Appareils utilisés	42
3. Occurrence d'utilisation ; limites	44
B. Ellipsométrie laser à annulation	45
1. L'ellipsomètre laser à annulation	45
2. Avantages et inconvénients ; occurrence d'utilisation	48
3. En pratique	49
C. Microgravimétrie à balance de quartz	49
1. Appareil utilisé	50
D. Spectrométrie d'absorption moléculaire UV-visible-NIR	51
1. Appareils utilisés	51
2. En pratique	51
E. Spectrométrie d'absorption moléculaire infrarouge-ATR	52

1. Appareil utilisé	52
2. En pratique	54
F. Microscopie à force atomique	55
1. AFM « classiques » utilisés.....	55
2. AFM « Fast Scan » utilisé	57
G. Conductimétrie de films minces.....	58
1. Multimètre en position ohmmètre	58
2. Méthodes de mesure à quatre pointes	59
II. Méthode 2-en-1 de construction de multicouches de polyélectrolytes	69
A. Problématique.....	69
B. La méthode 2-en-1	69
1. Article publié.....	69
2. Caractérisation des polyélectrolytes utilisés	92
C. Films 2-en-1 de PEDOT-PSS sur substrats rigides	93
1. Problématique.....	93
2. Films 2-en-1 de PEDOT-PSS.....	93
3. Précisions sur les méthodes de caractérisation de films de PEDOT-PSS	112
4. Films 2-en-1 de composites Au Np-PEDOT-PSS.....	115
D. Conclusion.....	134
III. Films conducteurs sur du PDMS traité	136
A. Problématique.....	136
B. Traitement par plasma EDOT	137
1. Traitement du PDMS	137
2. Films de PEDOT-PSS sur PDMS traité par plasma EDOT	164
3. Conclusion.....	176
C. Pulvérisation cathodique d'or.....	176
1. Traitement du PDMS	176
2. Films de PEDOT-PSS sur PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or	218
D. Conclusion.....	220
IV. Nouveaux complexes PEDOT-CSA et nouveaux composites Au Np-PEDOT-CSA	221
A. Problématique.....	221
B. Synthèse de composites PEDOT-CSA ou Au Np-PEDOT-CSA.....	222
1. Matériel	222
2. Méthodes : voies de synthèse	223
3. Méthodes : purification, isolement.....	224
4. Caractérisations	225
5. Résultats et discussion.....	227

6. Conclusion.....	243
C. Films 2-en-1 du composite Au Np-PEDOT-CSA.....	243
1. Matériel	243
2. Méthodes	244
3. Caractérisation.....	244
4. Résultats et discussion.....	244
D. Conclusion.....	246
Conclusion générale	247
Annexe 1 : principes physiques des principales techniques de caractérisation.....	251
A. Diffusion dynamique de la lumière	251
B. Ellipsométrie laser à annulation	253
1. Optique ondulatoire et polarisation	253
2. Propriétés optiques d'un matériau	255
3. L'interaction lumière-matière aux interfaces	257
4. L'expérience ellipsométrique	259
C. Microgravimétrie à balance de quartz	260
D. Spectrométrie d'absorption moléculaire UV-visible-NIR	262
E. Spectrométrie d'absorption moléculaire infrarouge-ATR	264
F. Microscopie à force atomique	264
G. Conductimétrie de films minces.....	268
1. Conductivité électrique	268
2. Résistance carrée	269
Annexe 2 : article « méthode 2-en-1 »	271
Annexe 3 : caractérisation des polyélectrolytes utilisés.....	288
A. Polystyrènesulfonate de sodium NaPSS	288
1. Référence.....	288
2. Préparation de la solution.....	288
3. Ligne d'analyse	288
4. Résultats	289
5. Discussion	289
B. Poly(chlorure de diallyldiméthylammonium)	290
1. Référence.....	290
2. Préparation de la solution.....	290
3. Ligne d'analyse	290
4. Résultats	291
5. Discussion	291
C. Poly(éthylèneimine) branché.....	292

1. Référence.....	292
2. Préparation de la solution.....	292
3. Ligne d'analyse	292
4. Résultats	292
5. Discussion	293
Annexe 4 : photos des milieux réactionnels PEDOT-CSA.....	294
Liste des références	298

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM : *atomic force microscope* : microscope à force atomique
ATR : *attenuated total reflection* : réflexion totale atténuée Au Np
bPEI : poly(éthylèneimine) branché
BV : orbitale la plus basse vacante
Cpc : couche-par-couche
CSA : *chondroitin sulfate A* : sulfate de chondroïtine A
DLS : *dynamic light scattering* : diffusion dynamique de la lumière
EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène
FT : *Fourier transform* : transformée de Fourier
HO : orbitale la plus haute occupée
IR : *infrared* : infrarouge
ITO : *indium-tin oxide* : oxyde d'indium et d'étain
Lbl : *layer-by-layer*
Me : méthyle -CH₃
MEB : microscope électronique à balayage
MET : Microscope Électronique en transmission
NIST : *National Institute of Standards and Technology*
OFET : *organic field-effect transistor* : transistor à effet de champ
OLED : *organic light emitting diode* : diode électroluminescente organique
OSC : *organic solar cells* : cellule photovoltaïque organique
PAH : *poly(allylamine hydrochloride)* : poly(chlorhydrate d'allylamine)
PDADMA : poly(diallyldiméthylammonium)
PDMS : poly(diméthylsiloxane)
PEDOT : poly(éthylènedioxythiophène)
PEDOT-*cx*-PSS : complexe entre le PEDOT et le PSS
PEI : poly(éthylèneimine)
PEI-*al*-PSS : dépôts successifs de PEI puis de PSS
PET : poly(éthylènetéréphtalate)
pLEDOT : plasma EDOT
PSS : poly(styrènesulfonate)
Tos : tosyle : para-toluènesulfonyle H₃C-C₆H₅-SO₃-
TS : tosyle : para-toluènesulfonyle H₃C-C₆H₅-SO₃-
UV : ultraviolet

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Dispositif déformable : sur le substrat déformable est placé le réseau de composants rigides reliés par des conducteurs électroniques extensibles.....	27
Figure 2. Film de PDMS traité par plasma métallique d'or : les agrégats formés peuvent glisser les uns par rapport aux autres.	28
Figure 3. Ressort 2D permettant l'obtention d'un conducteur électronique extensible.....	29
Figure 4. Déformation hors du plan d'un ressort 2D en cuivre étiré à 20 %.	29
Figure 5. Les trois types de structures du substrat permettant l'étirement ou la compression d'un métal fragile : a) gauchissement périodique d'une surface totalement liée à un film métallique ; b) même structure mais avec des liaisons localisées entre le film et le substrat; c) maillage.	30
Figure 6. Exemples de mise en œuvre des trois structures présentées sur la Figure 6.....	30
Figure 7. Unités de base d'un silicone : (a) unité de base générale ; (b) unité de base des huiles ; (c) unités de base contenue dans les résines.	33
Figure 8. Formules du PEDOT, du PSS, du PEDOT-PSS et de l'EDOT.	35
Figure 9. Proposition de mécanisme se produisant lors de l'étirement d'un film de PEDOT-PSS déposé sur du PDMS traité par plasma oxygène.....	37
Figure 10. Résumé de la procédure de fabrication de la cellule photovoltaïque extensib.....	38
Figure 11. Description à l'échelle moléculaire de l'adsorption ayant lieu lors des deux premiers dépôts sur un substrat porteur d'une charge de surface positive.....	40
Figure 12. Cellule de mesure de l'appareil de DLS Vasco.	43
Figure 13. Exemple de courbe d'autocorrélation enregistrée fournie par le DLS Vasco.....	44
Figure 14. Schéma de principe de l'ellipsomètre laser Multiskop.....	46
Figure 15. Périodicité des racines trouvées par le logiciel Elli : exemple sur un film pour lequel l'indice réel n et l'épaisseur d'une couche sont recherchés. Les solutions numériques se situent aux intersections des courbes bleue et orange : on voit qu'il peut en exister plusieurs et c'est l'utilisateur qui doit déterminer la solution qui pour lui a une signification physique (ici par exemple, un indice de 3 n'a pas de signification).	48
Figure 16. Lames de quartz recouvertes d'électrodes en or.	50
Figure 17. Circuit des fluides de part et d'autre du boîtier contenant la lame de QCM.	50
Figure 18. Spectromètre à transformée de Fourier : principe de l'interféromètre.	52
Figure 19. Principe du mode ATR (Attenuated Total Reflexion).	53
Figure 20. Levier et pointe Arrow NC.	56
Figure 21. Levier et pointe MSCT.	57
Figure 22. Levier et pointe Fastscan C.	57
Figure 23. Conductimétrie par la méthode : a) à deux pointes ; b) à quatre pointes.....	59
Figure 24. Conductimétrie par la méthode à quatre pointes : a) en carré ; b) alignées.	60
Figure 25. Dispositif de conductimétrie à quatre pointes en carré de l'Institut FEMTO-ST de Besançon.	61
Figure 26. Conductimétrie à quatre pointes en carré : exemple d'une mesure de résistance R_a	62
Figure 27. Conductimétrie à quatre pointes alignées.	67
Figure 28. Film thickness (filled diamond-shaped symbols) and product of the film refractive index and thickness (empty diamond-shapes symbols), obtained by ellipsometry, of a spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n film built on a Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer, as a function of the deposition number n . Note that the curves serve only as a guide for the eye.	76

Figure 29. UV–visible–NIR absorbance spectrum (a) from 190 to 300 nm and (b) from 300 to 1000 nm, of a spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n film, built on a (bPEI-al-PSS) ₂ precoated quartz substrate, at different number of deposition n. Insets: evolution of the film absorbance (a) at 192 nm and 224 nm and (b) at 910 nm, plotted versus the deposition number n.	77
Figure 30. Tapping-mode AFM images of a spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₅₀ film built on a precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer: (a) 3D-height of a 1 μm × 1 μm surface of the film, (b) 3D-height of a 9.6 μm × 9.6 μm surface and (c) the first-order flattened section of the height-image parallel to the z-axis of the scratched film.	78
Figure 31. Film thickness, measured by ellipsometry, of a spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _x film built on a precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer as a function of deposition number n. The film was built by alternating spin-coating of PEDOT-PSS solutions (filled squares) and of water rinsing solution (empty squares). Note that the curve serves only as a guide for the eye.	79
Figure 32. Thickness, measured by ellipsometry, as a function of the deposition number n of (a) (bPEI-cx-PSS) _n film built with bPEI-PSS complexes aqueous solution at a molar bPEI/PSS ratio of 50 in monomer, (b) (PDADMA-cx-PSS) _n film built with PDADMA-PSS at a molar PDADMA/PSS ratio of 0.24 and (c) (PAH-cx-PSS) film built with PAH-PSS at a molar PAH/PSS ratio of 2. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer substrates.	81
Figure 33. Tapping-mode AFM 3D-height images (1 μm × 1 μm) and the respective section of the height-image after scratching of spin-coated (a) (bPEI-cx-PSS) ₅₀ film built with bPEI-PSS complexes aqueous solution at a molar bPEI/PSS ratio of 50 in monomer, (c) (PDADMA-cx-PSS) ₅₀ film built with PDADMA-PSS at a PDADMA/PSS molar ratio of 0.24 and (e) (PAH-cx-PSS) ₅₀ film built with PAH-PSS at a PAH/PSS molar ratio of 2. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer substrates.	82
Figure 34. (a) Evolution (empty diamond-shaped symbols) of the PDADMA-cx-PSS film growth rate, measured by ellipsometry and (filled diamond-shaped symbols) of the PDADMA/PSS liquid turbidity A, measured at 1 h by UV–vis spectroscopy at 500 nm as a function of the PDADMA/PSS ratio initially introduced in the complexes liquid. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer substrates. (b) Evolution of bPEI-cx-PSS film growth rate, measured by ellipsometry, as a function of the bPEI/PSS ratio initially introduced in the liquid. In the shaded region, a hardly reproducible and nonregular film buildup occurs. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer substrates. Note that the curves serve only as a guide for the eye.	84
Figure 35. Chemical formulas of the polyelectrolytes used in the present work: PEDOT (a), PSS (b), bPEI (c).	95
Figure 36. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n films built on Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafers, as a function of the deposition number n with variable ventilation conditions: circles: good ventilation; triangles: poor ventilation. Note that the curves serve only as a guide for the eye.	98
Figure 37. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n films built on Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafers, as a function of the deposition number n: before thermal annealing (white diamonds); just after 150°C 30 min thermal annealing (black triangles); after 150°C 30 min thermal annealing and 4 days in ambient conditions (black circles). Note that the curves serve only as a guide for the eye.	99
Figure 38. Tapping-mode AFM 3D-height image of a spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₂₅ film built on a (bPEI-al-PSS) ₂ glass slide : image of a 1 μm × 1 μm surface of the film, after a	

thermal annealing at 150 °C for 30 min and a rest in ambient conditions for 1 week. The rms roughness of this surface equals 1 nm.....	100
Figure 39. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n films built on Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafers, as a function of the deposition number n, with variable rotational speed: empty triangles: 1000 rpm; filled triangles: 2000 rpm; empty circles: 3000 rpm and filled circles: 5000 rpm. Note that the curves serve only as a guide for the eye.....	101
Figure 40. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n films built on Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafers, as a function of the reciprocal speed of rotation r, with deposition number n varying from 1 to 40. Note that the curves serve only as a guide for the eye.	101
Figure 41. Tapping-mode AFM study of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₂₀ films built on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafers: height image; rms roughness R _q of a 1 μm×1 μm surface of the film ; rms roughness R _q ' of a 10 μm×10 μm surface of the film.	102
Figure 42. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₅₀ films built on Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafer, as a function of the deposition number n, with variable fd (factor of dilution) of the commercial PEDOT-PSS suspension: filled triangles: fd = 1; empty triangles: fd = 5; filled circles: fd = 30; empty circles: fd = 50; filled squares: fd = 500. Note that the curves serve only as a guide for the eye.	103
Figure 43. UV-vis-NIR absorbance at 910 nm of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₂₀ films built on (bPEI-al-PSS) ₂ precoated glass substrate, as a function of the deposition number n, with variable factor of dilution (fd) of the commercial PEDOT-PSS suspension: diamonds: fd = 1; triangles: fd = 5; squares: fd = 50. Note that the dotted lines represent the curve obtained by linear regression.	104
Figure 44. Tapping-mode AFM study of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₅₀ films built on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafer, 3D-height images of a 1 μm×1 μm surface of the film with variable factor of dilution (fd) of the PEDOT-PSS commercial suspension: (a) fd = 5; (b) fd = 50 (no film: only random spots of PEDOT-PSS onto the substrate).	105
Figure 45. Four point probe conductivity of spin-coated (PEDOT-cx-PSS) _n films built on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer as a function of temperature with variable deposition number n: (a) n = 5; (b) n = 50. Filled circles: first heating from 297 to 323 K; empty circles: first cooling from 323 to 297 K; filled triangles: second heating from 297 to 373 K and empty triangles: second cooling from 373 to 297 K. Inset in (b): reduced energy of activation W as a function of temperature T. Note that the curves serve only as a guide for the eye.	105
Figure 46. Spin-coated (PEDOT-cx-PSS) ₅₀ film built on precoated Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ : correlation coefficient obtained with ICS-modeling $\sigma = \sigma_0 + CT^{-\alpha}$ during first heating between 297 and 373 K. Note that the curve serves only as a guide for the eye.....	107
Figure 47. Surface morphology of a 1 μm × 1 μm surface of a (PEDOT-PSS) _n film built on a precoated Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafer, with n = 0, 1, 2, 3, 8 and 10: (a) 3D-height image; (b) 2D-height image; (c) 2D-phase image.	109
Figure 48. Evolution of the rms roughness of a 1 μm × 1 μm surface of a (PEDOT-PSS) _n film built on a precoated Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafer with deposition number n.	110
Figure 49. Épaisseur ellipsométrique en fonction du nombre de dépôts n de film (PEDOT-cx-PSS) _n construits à la tournette sur des wafer recouverts d'une couche d'amorçage Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ . Les courbes tracées servent uniquement à guider l'œil.	111
Figure 50. Absorbance à 910 nm en fonction du nombre de dépôts n de film (PEDOT-cx-PSS) _n construits à la tournette sur des lames de verre ou de quartz recouvertes d'une couche d'amorçage (bPEI-al-PSS) ₂ . Les courbes tracées servent uniquement à guider l'œil.	112
Figure 51. Épaisseur ellipsométrique apparente en fonction du nombre de dépôts n d'un film (PEDOT-cx-PSS) _n construit à la tournette sur un wafer recouvert d'une couche d'amorçage	

Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ . La courbe tracée sert uniquement à guider l'œil. Le point isolé (cercle blanc) représente l'épaisseur du film (PEDOT-cx-PSS) ₁₁₀ déterminée en AFM.....	113
Figure 52. Spectre UV-visible-NIR de la suspension aqueuse commerciale de PEDOT-PSS diluée.	114
Figure 53. Formulas of the chemical compounds used in the present work: PEDOT (a), PSS (b), EDOT (c), bPEI (c).....	118
Figure 54. UV-vis-NIR spectrum of the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium, arbitrarily diluted in water: (a) between 190 and 1000 nm; (b) zoom between 450 and 1000 nm with an additional dotted curve corresponding to commercial PEDOT-PSS diluted in water.	121
Figure 55. UV-vis-NIR spectrum between 450 and 750 nm: of the diluted Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium (black curve); of the diluted bottom of the centrifugal tube (see text) (large dotted curve); of the diluted supernatant (see text) (small dotted curve). Note that each sample was arbitrarily diluted in water so that the upper curve cannot be obtained by summation of the two lower curves.....	122
Figure 56. TEM images of two different zones of a drop of the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium (see text) at different magnifications: (a) and (b): × 11,500; (c) and (d): × 115,000; (a) and (c): zone I; (c) and (d): zone II.	123
Figure 57. Film thickness, obtained by ellipsometry, of a spin-coated (Au Np-PEDOT-PSS) ₅₀ film obtained with dilute synthesis medium (see text) built on a Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ wafer, as a function of the deposition number n. Note that the dotted line represents the curve obtained by linear regression.....	124
Figure 58. UV-vis-NIR absorbance of spin-coated (Au Np-PEDOT-PSS) ₅₀ films obtained with dilute synthesis medium (see text) built on (bPEI) ₁ precoated quartz substrates, as a function of the deposition number n at different wavelengths: diamonds: 224 nm; squares: 540 nm; circles: 910 nm. Note that the dotted lines represent the curves obtained by linear regression.	124
Figure 59. Film thickness, obtained by ellipsometry, of a spin-coated (Au Np-PEDOT-PSS) ₂₀ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a Si/SiO ₂ /(bPEI) ₁ wafer, as a function of the deposition number n. Note that the dotted line represents the curve obtained by linear regression.....	125
Figure 60. UV-vis-NIR absorbance at 224 nm of a spin-coated (Au Np-PEDOT-PSS) ₅₀ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a (bPEI) ₁ precoated quartz slide, as a function of the deposition number n. Note that the dotted line represent the curve obtained by linear regression.....	126
Figure 61. Tapping-mode AFM study of a spin-coated (Au Np-PEDOT-PSS) ₅₀ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a precoated (bPEI) ₁ quartz slide: 3D-height images of a 1 μm×1 μm surface of the film.....	126
Figure 62. TEM images of a drop of concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium (see text) at different magnifications: (a) × 5,000; (b) × 20,000; (c) × 115,000.....	127
Figure 63. Four point probe conductivity of a spin-coated (PEDOT-PSS) ₂ (Au Np-PEDOT-PSS) ₂₀ film built on a glass slide as a function of temperature. Filled circles: first heating from 303 to 323 K; empty circles: first cooling from 323 to 303 K; filled triangles: second heating from 303 to 373 K and empty triangles: second cooling from 373 to 303 K. Note that the curves serve only as a guide for the eye.	129
Figure 64. UV-vis-NIR absorbance between 400 and 2500 nm of a spin-coated (PP) ₅ (AuPP) ₂₀ (PP) ₅ (AuPP) ₂₀ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a quartz slide, as a function of the deposition number n. Note that the signal near 720 nm is an artifact due to the spectrometer.....	131
Figure 65. UV-vis-NIR absorbance of a spin-coated (PP) ₅ (AuPP) ₂₀ (PP) ₅ (AuPP) ₂₀ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a quartz slide, as a function	

of the deposition number n: between 190 and 220 nm (a); between 200 and 250 nm (b). Note the signal saturation (absorbance > 4) at high deposition numbers in (a): no absolute signification can there be given to the absorbance.....	132
Figure 66. Processus à l'œuvre dans une polymérisation plasma. Flèches continues : processus contribuant au dépôt de polymère ; flèches pointillées : processus contribuant à la formation de produits volatils..	139
Figure 67. Montage de polymérisation plasma.	141
Figure 68. Hydrosilylation à l'œuvre dans la réticulation d'élastomères réticulables à froid.	141
Figure 69. Épaisseurs ellipsométriques de dépôts plasma EDOT sur wafer Si/SiO ₂ en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar). La courbe de lissage sert uniquement de guide pour l'œil et ne résulte d'aucune modélisation.	143
Figure 70. Angle de contact de l'eau sur des échantillons de PDMS traités par plasma EDOT en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar) : mesures un mois après le traitement (un peu moins de deux mois pour l'échantillon traité 20 min). En rouge : PDMS non traité.....	144
Figure 71. Spectres UV-visible entre 200 et 400 nm des échantillons de PDMS traités par plasma EDOT en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar) ; référence : PDMS non traité. Pointillés noirs : spectre de l'EDOT en solution aqueuse.....	146
Figure 72. Spectres UV-visible-NIR entre 190 et 1000 nm d'échantillons de PDMS traités par plasma EDOT pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar) ; référence : PDMS non traité. Pointillés noirs : spectre du PDMS non traité.	148
Figure 73. Spectres des premiers oligomères de l'EDOT (purs ou fonctionnalisés) dissous dans le dichlorométhane CH ₂ Cl ₂	150
Figure 74. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm ⁻¹ .	152
Figure 75. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm ⁻¹ .	152
Figure 76. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5, 10 et 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm ⁻¹ .	155
Figure 77. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (sr germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5, 10 et 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm ⁻¹ .	155
Figure 78. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5, 10 et 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1900 et 1500 cm ⁻¹ .	156
Figure 79. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm ⁻¹ .	157
Figure 80. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm ⁻¹ .	157
Figure 81. Spectres UV-visible entre 200 et 400 nm des échantillons de PDMS traités pendant 20 min par plasma EDOT (20 W, 0,2 mbar), par plasma EDOT+eau (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air). Les trois échantillons ont été placés au même endroit à l'intérieur du réacteur.	160

Figure 82. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT+eau pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) (diamant) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm^{-1} .	161
Figure 83. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT+eau pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) (diamant) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm^{-1} .	162
Figure 84. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT+eau pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) (diamant) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air) (diamant) : agrandissement entre 1900 et 1500 cm^{-1} .	162
Figure 85. Spectre UV-visible-NIR entre 400 et 2500 nm : du substrat PDMS/pLEDOT20 (référence : air) ; d'un film (PEDOT-cx-PSS) ₅ déposé à la tournette sur ce substrat PDMS/pLEDOT20 (référence : substrat PDMS/pLEDOT20) ; d'un film (PEDOT-cx-PSS) ₅ sur lame de quartz (référence : lame de quartz).	166
Figure 86. Conductivité d'un film (PEDOT-PSS) ₁ déposé à la tournette sur un substrat PDMS/pLEDOT5 en fonction de la température. Symboles pleins : chauffage de 300 à 325 K ; symboles vides : refroidissement de 325 à 300 K. Les courbes tracées servent uniquement de guide pour l'œil.	168
Figure 87. Spectres UV-visible-NIR entre 400 et 2500 nm d'un film (PEDOT-PSS) _x déposé à la tournette sur un substrat PDMS/pLEDOT20. En bordeaux : film de (PEDOT-PSS) ₅ sur quartz obtenu dans les mêmes conditions.	170
Figure 88. Absorbance UV-vis-NIR à 910 nm, en fonction du nombre de dépôts n, d'un film (PEDOT-PSS) _n réalisé à la tournette sur un substrat PDMS/pLEDOT20. La droite en pointillés correspond à la droite de régression linéaire.	171
Figure 89. Images AFM (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) en mode tapping :	172
Figure 90. Images MEB d'un film (PEDOT-PSS) ₁ déposé sur PDMS/pLEDOT5 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 33 % d'étirement relatif puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 100 μm .	173
Figure 91. Images MEB d'un film (PEDOT-PSS) ₁ déposé sur PDMS/pLEDOT5 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 33 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 20 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	174
Figure 92. Film de PDMS traité par plasma métallique d'or (en haut) : les agrégats formés peuvent glisser les uns par rapport aux autres. Si un film d'or continu est déposé (en bas), la rupture du film limite les étirements applicables avant la rupture de conduction. ⁵	177
Figure 93. Pulvérisation cathodique : schéma de principe. ²¹²	179
Figure 94. Dispositif d'élongation uniaxiale contrôlée par un moteur.	180
Figure 95. Pulvérisateur cathodique Hummer Jr.	181
Figure 96. Laquage à l'argent pour assurer le contact électrique PDMS-mors.	181
Figure 97. Dispositif d'élongation contrôlée adapté à l'imagerie AFM FastScan.	182
Figure 98. Images MEB d'un film de PDMS non traité, non étiré : (a) échelle 100 μm ; (b) échelle 50 μm ; (c) échelle 20 μm .	183
Figure 99. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité d'une surface de 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale : étirement 0 % : (a) hauteur 3D, (b) hauteur ; étirement 50 % : (c) hauteur 3D, (d) hauteur ; étirement 80 % : (e) hauteur 3D, (f) hauteur ; La flèche indique la direction de l'étirement.	184
Figure 100. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité d'une surface de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale : étirement 0 % : (a) hauteur 3D, (b)	

hauteur ; étirement 50 % : (c) hauteur 3D, (d) hauteur ; étirement 80 % : (e) hauteur 3D, (f) hauteur ; La flèche indique la direction de l'étirement.	185
Figure 101. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité, pour un étirement de 0 %, d'une surface de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale : (a) hauteur 3D ; (b) log module DMT 3D ; (c) dissipation.	186
Figure 102. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité, pour un étirement de 50 %, d'une surface de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale : (a) hauteur 3D ; (b) log module DMT 3D ; (c) dissipation.	188
Figure 103. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité, pour un étirement de 80 %, d'une surface de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale : (a) hauteur 3D ; (b) log module DMT 3D ; (c) dissipation.	189
Figure 104. Images AFM en mode tapping dans l'air du PDMS non traité, non étiré : $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$; (b) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$; (a) et (b) : hauteur ; (a') et (b') : phase. D'après ¹⁸⁵	190
Figure 105. Image AFM en mode tapping, sans étirement, de l'échantillon AP-0%-180a de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or : $0,5\ \mu\text{m} \times 0,5\ \mu\text{m}$: (a) : hauteur ; (b) phase ; $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$: (c) : hauteur ; (d) phase ; $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$: (e) : hauteur ; (f) phase.	191
Figure 106. Images MEB, sans étirement, de l'échantillon AP-0%-180b de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or. L'échelle vaut : (a) $20\ \mu\text{m}$; (b) $50\ \mu\text{m}$; (c) $100\ \mu\text{m}$	193
Figure 107. Image AFM en mode peak force tapping de l'échantillon AP-100%-60 de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or et maintenu sous étirement de 100 % : $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$: (a) : peak force error ; (c) dissipation ; (e) log(module DMT) ; $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$: (b) : peak force error ; (d) dissipation ; (f) log(module DMT).	195
Figure 108. Image AFM en mode peak force tapping de l'échantillon AP-100%-60 de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or et maintenu sous étirement de 100 % à l'échelle $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ en zoomant à l'intérieur d'une craquelure : (a) image peak force error ; (b) image dissipation.	196
Figure 109. Images MEB de l'échantillon AP-0%-180b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $100\ \mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	197
Figure 110. Images MEB de l'échantillon AP-0%-180b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $20\ \mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	198
Figure 111. Spectre UV-visible-NIR entre 400 et 1600 nm des échantillons AP-0%-60, AP-20%-60a, AP-50%-60 et AP-100%-60 de PDMS, traités par pulvérisation cathodique d'or pendant 60 s et sous différents étirements, puis relaxés à 0 % (référence : PDMS non traité).	203
Figure 112. Images MEB d'un film AP-60%-180a lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $100\ \mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	205
Figure 113. Images MEB d'un film AP-60%-180a lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $20\ \mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	206
Figure 114. Évolution sous élongation de la résistance normalisée de l'échantillon AP-60%-300a, mesurée 5 min après élongation/relaxation. L'état de référence est celui de l'échantillon étiré à 60%, tel qu'obtenu en sortie de pulvérisateur et après laquage à l'argent.	208
Figure 115. Images AFM en mode tapping d'échantillons de PDMS non étirés traités par pulvérisation cathodique d'or, surface de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$: échantillon AP-0%-180a : (a) hauteur, (c) phase ; échantillon AP-0%-300 : (b) hauteur, (d) phase.	209

Figure 116. Images AFM en mode peak force tapping d'échantillons de PDMS traités par pulvérisation cathodique d'or : (a), (b) : échantillon AP-20%-30 ; (c), (d) : échantillon AP-20%-60b ; (e), (f) : échantillon AP-20%-300b ; (a), (c), (e) : images peak force error sur $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$; (b), (d), (f) : section des images hauteur correspondantes.	211
Figure 117. Images MEB d'un film AP-60%-240 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $100\text{ }\mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	213
Figure 118. Images MEB d'un film AP-60%-240 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $20\text{ }\mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	214
Figure 119. Images MEB d'un film AP-60%-300b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $100\text{ }\mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	215
Figure 120. Images MEB d'un film AP-60%-300b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle $20\text{ }\mu\text{m}$. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.	216
Figure 121. Spectres UV-visible-NIR entre 1300 et 2200 nm d'un film (PEDOT-PSS) _n , noté PP _n , déposé à la tournette sur le substrat AP-20%-60c (référence : AP-20%-60c). Le spectre d'un film (PEDOT-PSS) ₅ déposé à la tournette sur une lame de quartz est donné à titre de référence (pointillés, noté quartz-PP5)).	218
Figure 122. Absorbance UV-vis-NIR à 1500 nm, en fonction du nombre de dépôts n, d'un film (PEDOT-PSS) _n réalisé à la tournette sur le substrat AP-20%-60c. La droite en pointillés représente la droite de régression linéaire.	219
Figure 123. Élaboration du matériau : étirement uniaxial du PDMS, pulvérisation cathodique d'or sous étirement, relaxation accompagnée d'un gauchissement périodique, fonctionnalisation par dépôt d'un film multicouches de polyélectrolytes.	219
Figure 124. Sel de sodium du sulfate de chondroïtine A.	222
Figure 125. Formules des constituants utilisés lors des synthèses: (a) EDOT, (b) Fe(pTS) ₃ hexahydraté (c) CSA.	223
Figure 126. Voies A et B proposées pour la synthèse de PEDOT-CSA.	224
Figure 127. Absorbance entre 300 et 1200 nm de nanofibres de PEDOT : dopées (carrés), réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 5 % (disques) ; réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 10 % (triangles) ; réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 15 % (triangles renversés) et réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 20 % (losanges).	226
Figure 128. Absorbance entre 200 et 1100 nm de multicouches (IPEI-al-PEDOT) ₂₀ : oxydées puis réduites de +0,5 V à -0,5 V (pas : 0,1 V).	226
Figure 129. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de l'ordre d'introduction des réactifs. Échantillon A-2 (voie A) : filtrat sur filtre $0,45\text{ }\mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon B-2 (voie B) : filtrat sur filtre $0,45\text{ }\mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel. Le spectre d'une suspension aqueuse diluée de PEDOT-PSS est donné à titre de comparaison.	231
Figure 130. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la quantité relative d'EDOT. Échantillon B-9 (moins d'EDOT) : surnageant du milieu réactionnel après décantation ; échantillon B-2 (plus d'EDOT) : filtrat sur filtre $0,45\text{ }\mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-8 (encore plus d'EDOT) : surnageant du milieu réactionnel après décantation.	232
Figure 131. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la quantité relative de Fe(pTS) ₃ . Échantillon B-7 (moins de Fe(pTS) ₃) : filtrat sur filtre $0,45\text{ }\mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon	

B-2 (plus de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-5 (encore plus de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$) : surnageant du milieu réactionnel après décantation.	233
Figure 132. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la quantité relative de CSA. Échantillon B-2 (moins de CSA) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-4 (plus de CSA) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué.	234
Figure 133. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence d'un ajout d'acide fort. Échantillon A-2 (sans HCl ajouté) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-5 (avec HCl ajouté) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.	235
Figure 134. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence du pH initial. Échantillon A-6 (pH = 0,95)) : surnageant après décantation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-7 (pH = 2,58) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; A-2 (pH = 6,5) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-8 (pH = 11,2) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.	236
Figure 135. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la dilution. Échantillon B-2 (sans dilution initiale des réactifs) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-6 (avec dilution initiale des réactifs) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel.	237
Figure 136. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la température. Échantillon A-11 (ambiante) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; échantillon A-10 (50-55 °C) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; échantillon A-9 : surnageant après décantation du milieu réactionnel.	238
Figure 137. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence des ultrasons. Échantillon A-11 (sans ultrasons) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; échantillon A-12 (avec ultrasons) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.	239
Figure 138. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de l'oxydant. Échantillon A-2 (avec $\text{Fe}(\text{pTS})_3$) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-Au-1 (avec HAuCl_4) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.	240
Figure 139. Conductivité en fonction de la température d'un film du milieu de synthèse A11 de PEDOT-CSA, déposé sur un substrat de verre. Disques pleins : chauffage de 300 à 323 K ; disques vides : refroidissement de 323 à 300 K ; triangles pleins : chauffage de 300 à 373 K ; triangles vides : refroidissement de 373 à 300 K. Les courbes tracées servent uniquement de guide pour l'œil.	241
Figure 140. Images au MET d'un dépôt de suspension de Au Np-PEDOT-CSA : échelle (en rouge) de 200 nm (à gauche) et de 20 nm (à droite).	242
Figure 141. Absorbance entre 190 et 2400 nm d'un film $(\text{bPEI})_1$ (Au Np-PEDOT-CSA) ₅₀ déposé à la tournette sur un substrat de quartz (pris comme référence) : évolution des spectres avec le nombre de dépôts de Au Np-PEDOT-CSA. Le spectre d'un film $(\text{PEI-al-PSS})_2$ (PEDOT-cx-PSS) ₄₀ , formé à partir de la suspension commerciale diluée cinq fois, est donné pour comparaison. NB : le signal à 715 nm est un artefact dû au spectromètre.	245
Figure 142. Absorbance d'un film $(\text{bPEI})_1$ (Au Np-PEDOT-CSA) _n déposé à la tournette (sur un substrat en fonction du nombre de dépôts n, à différentes longueurs d'onde : 224 nm	

(losanges) ; 540 nm (carrés) ; 910 nm (disques). Les lignes pointillées représentent les droites obtenues par régression linéaire.	246
Figure 143. Dispositif expérimental de DLS.	251
Figure 144. Fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille des particules diffusantes : en haut : grosses particules ; en bas : petites particules.	252
Figure 145. Rayonnement électromagnétique et polarisation.	253
Figure 146. Différents types de polarisation : a) rectiligne ; b) circulaire ; c) elliptique.	254
Figure 147. Influence de n et de k d'un matériau sur la propagation en incidence droite d'une onde électromagnétique monochromatique. De gauche à droite : propagation dans l'air puis dans un film 1 (n_1, k_1) puis dans un film 2 ($n_2, 0$) avec $n_2 < n_1$	256
Figure 148. Pouvoir rotatoire d'un matériau : rotation d'un angle du plan de polarisation d'une onde polarisée rectilignement.	256
Figure 149. Onde électromagnétique et dioptré plan.	257
Figure 150. Onde électromagnétique et film multicouche : réflexions et réfractions successives sur les différents dioptrés plans du film.	259
Figure 151. Vibration de cisaillement d'épaisseur d'une lame de quartz : a) dans le dispositif de QCM ; b) vibration fondamentale ; c) 3 ^{ème} harmonique.	260
Figure 152. Résonance en QCM :	260
Figure 153. Absorption d'un matériau d'épaisseur ℓ (à gauche) puis ℓ' (à droite) déposé sur un substrat transparent.	262
Figure 154. Absorption d'une solution dans une cuve transparente d'épaisseur ℓ	263
Figure 155. Principe général de l'AFM.	265
Figure 156. Photodétection de la déflection à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants.	265
Figure 157. AFM : mode intermittent ou « tapping » : variation de l'amplitude de l'oscillation forcée due à l'interaction de la pointe avec la surface de l'échantillon.	266
Figure 158. Conducteur cylindrique parcouru par un courant électrique.	268
Figure 159. Échelle de conductivité : comparaison des polymères conducteurs électroniques avec des conducteurs, semi-conducteurs et isolants classiques. La double-flèche \leftrightarrow indique le domaine de conductivité de l'état dédopé (valeur inférieure) à l'état complètement dopé (valeur supérieure).	269
Figure 160. Film mince parcouru par un courant électrique.	270
Figure 161. Chromatogramme d'exclusion stérique du NaPSS avec détection par diffusion de la lumière (courbe rouge) et par réfractométrie différentielle (courbe bleue).	289
Figure 162. Chromatogramme d'exclusion stérique du NaPSS avec détection par réfractométrie différentielle (trait fin) ; après calcul de masse molaire (trait épais).	289
Figure 163. Chromatogramme d'exclusion stérique du PDADMA avec détection par diffusion de la lumière (courbe rouge) et par réfractométrie différentielle (courbe bleue).	291
Figure 164. Chromatogramme d'exclusion stérique du PDADMA avec détection par réfractométrie différentielle (trait fin) ; après calcul de masse molaire (trait épais).	291
Figure 165. Chromatogramme d'exclusion stérique du bPEI 750k avec détection par diffusion de la lumière (courbe rouge) et par réfractométrie différentielle (courbe bleue).	292
Figure 166. Chromatogramme d'exclusion stérique du bPEI 750k avec détection par réfractométrie différentielle (trait fin) ; après calcul de masse molaire (trait épais).	293

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Profondeur de pénétration en micromètres d'une onde évanescente à 45° dans un échantillon de polymère d'indice de réfraction réel de 1,5.	55
Tableau 2. Films (PEDOT-cx-PSS) _n construits à la tournette sur des wafer recouverts d'une couche d'amorçage Si/SiO ₂ /(bPEI-al-PSS) ₂ : mesure de l'épaisseur totale de film (système d'amorçage + système PEDOT-PSS) à partir de la mesure en AFM de la profondeur d'une rayure réalisée sur le film et par ellipsométrie laser. Les incertitudes indiquées sont des incertitudes élargies avec un niveau de confiance de 99 %.	115
Tableau 3. Rapports des absorbances à deux longueurs d'onde (233 et 255 nm) d'échantillons de PDMS traités par plasma EDOT en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar). Les échantillons placés dans le réacteur plasma près de la source d'EDOT sont notés « près de la source », les autres « loin de la source ». La dernière ligne du tableau donne la valeur du rapport d'absorbances dans le spectre de l'EDOT de référence.....	146
Tableau 4. Attributions des pics d'absorption infrarouge de l'EDOT observés dans le spectre de la Figure 74 et de la Figure 75.	153
Tableau 5. Attributions des pics d'absorption infrarouge du PDMS observés dans le spectre de la Figure 74 et de la Figure 75.....	154
Tableau 6. Caractérisations électriques d'échantillons de PDMS traités par plasma EDOT puis recouverts à la tournette de plusieurs dépôts successifs de suspension commerciale de PEDOT-PSS. La résistance a été mesurée au multimètre avec des électrodes distantes de 2 cm (NM : non mesurable). La conductivité a été estimée (cf. texte) à partir d'une mesure par méthode des quatre pointes en carré.....	169
Tableau 7. Échantillons de PDMS étirés à 20 % traité par pulvérisation cathodique d'or sous 6 kV et 10 mA.	199
Tableau 8. Évolution sous élongation de la résistance de l'échantillon AP-20%-120+180b, mesurée 5 min après étirement/relaxation. L'état initial est celui de l'échantillon étiré à 20%, tel qu'obtenu en sortie de pulvérisateur et après laquage à l'argent NC : non conducteur. Les valeurs notées * sont moins fiables, le contact échantillon/mors du dispositif d'élongation ayant été difficile à rétablir.....	200
Tableau 9. Évolution sous élongation de la résistance et de la résistance relative de l'échantillon AP-20%-120+180b, mesurée immédiatement (R immédiat) puis 5 min (R 5 min) après déformation. L'état initial est celui de l'échantillon étiré à 20%, tel qu'obtenu en sortie de pulvérisateur et après laquage à l'argent.	200
Tableau 10. Échantillons de PDMS étirés puis traités par pulvérisation cathodique d'or : étirement variable du PDMS lors de la pulvérisation.	202
Tableau 11. Échantillons de PDMS étirés à 20 % ou à 60 % puis traités par pulvérisation cathodique d'or : durée de pulvérisation variable.	210
Tableau 12. Synthèses de PEDOT-CSA : synoptique des essais. * sans précision : température ambiante ** ultrasons : oui si précisé, non sinon *** si non précisé, pas d'ajustement et pH d'environ 6,5.	228
Tableau 13. Synthèses de PEDOT-CSA : synoptique des résultats (cf. aussi annexe 4). * au moment de l'observation à t ; ** NM : non mesurable (trop grande) ; --- non mesuré.	230
Tableau 14. Aspects des différents milieux réactionnels : à court terme et à long terme.	296
Tableau 15. Influence de la température sur la cinétique de la réaction.	297

INTRODUCTION

L'objectif poursuivi dans cette recherche était celui de la conception et de l'élaboration de conducteurs électroniques supportés par des polymères extensibles biocompatibles. Le sens donné ici au terme « conducteur » est très général. Il comprend tout d'abord les « vrais » conducteurs, dont la conductivité diminue avec l'augmentation de la température. À condition que leur conductivité soit élevée à des températures proches de l'ambiante, il englobe également les semi-conducteurs, dont la conductivité augmente avec l'augmentation de la température. Cette recherche, à caractère fondamental, s'est effectuée d'une part en vue d'applications dans le domaine des biocapteurs implantables et, plus généralement, dans celui des nanotechnologies de la santé, d'autre part en vue d'ajouter la propriété d'extensibilité à des dispositifs électroniques déjà existants, notamment dans le domaine de l'électronique organique.

Le poly(diméthylsiloxane) PDMS a été choisi comme polymère extensible à utiliser comme substrat d'accueil d'un film conducteur formé d'un complexe de polymère conducteur, le poly(éthylène-3,4-dioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) PEDOT-PSS, associé ou non à des nanoparticules d'or.

Différents problèmes de conception découlent des propriétés que l'on veut conférer à de tels systèmes :

- celui de l'élaboration d'un film conducteur électronique dont l'épaisseur et les propriétés de conduction peuvent être modulées finement en fonction des applications envisagées ;
- celui de la mise au point d'un procédé suffisamment général et versatile pour permettre, par exemple, d'inclure dans le film conducteur différents types de systèmes rédox pour différents types d'analytes, ou encore des nanoparticules métalliques pour augmenter, si nécessaire, la conductivité ;
- celui du dépôt des systèmes conducteurs électroniques envisagés sur le PDMS ;
- celui du maintien de la conduction électrique sous contrainte mécanique, pour des étirements compris entre quelques % (utilisation dans les prothèses rétiniennes) jusqu'à plus de 60 % (muscles artificiels).

Ce cahier des charges est à la fois vaste et exigeant. De ce fait, le travail réalisé s'est situé à la croisée de plusieurs grandes thématiques à savoir l'électronique extensible, la méthode de construction couche-par-couche de films multicouches de polyélectrolytes, les polymères conducteurs organiques, la synthèse de nanoparticules métalliques, la polymérisation plasma, le dépôt de métaux sur des matériaux élastomères, et, enfin, la synthèse de nouveaux matériaux biocompatibles à forte valeur ajoutée pour l'électronique organique.

Cette introduction vise à donner quelques clés permettant à la fois d'éclairer le contexte de ce travail et de justifier les choix opérés. Tout d'abord, un état de l'art dans le domaine de l'électronique extensible est brossé. Puis, le choix du poly(diméthylsiloxane) PDMS comme polymère extensible est justifié. Le PEDOT-PSS est ensuite présenté et les exemples déjà existants de son utilisation dans le domaine de l'électronique, détaillés. Enfin, la méthode de construction de multicouches de polyélectrolytes couche-par-couche cpc (*layer-by-layer lbl*) est présentée et sa capacité à répondre à la problématique posée, justifiée.

A. L'ÉLECTRONIQUE DÉFORMABLE

1. PRÉSENTATION

L'électronique déformable (*conformable electronics*) est un domaine émergent qui concerne la fabrication de dispositifs électroniques pouvant fonctionner sous déformation complexe. Il peut s'agir d'une elongation, d'une compression, d'une torsion ou alors d'une combinaison de tous ces éléments.

Même pour des dispositifs de grande surface, comme par exemple les peaux électroniques artificielles, ceci peut être permis par la mise en réseau de composants, rigides ou juste flexibles, reliés par des conducteurs électroniques extensibles, le tout étant placé sur un substrat totalement déformable (Figure 1).^{1,2} Dans ce cas, le substrat absorbe la majeure partie de la déformation. Les éléments rigides le sont suffisamment pour ne pas se détériorer lors de la déformation d'ensemble. Enfin, les conducteurs électroniques extensibles permettent au système de s'accommoder à la contrainte.

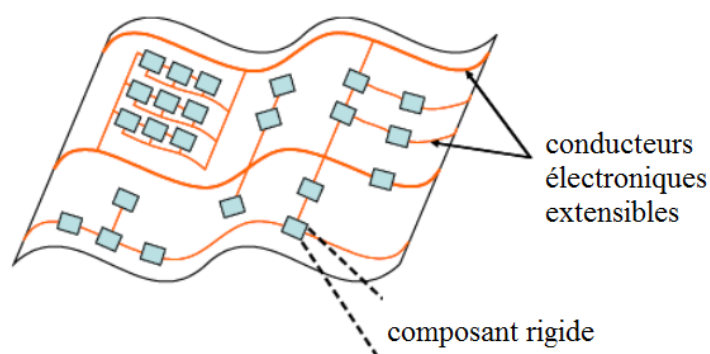


Figure 1. Dispositif déformable : sur le substrat déformable est placé le réseau de composants rigides reliés par des conducteurs électroniques extensibles.¹

Les substrats déformables et les composants rigides étant déjà disponibles, le travail de recherche dans le domaine de l'électronique déformable, qui a démarré il y a environ une dizaine d'années, doit se concentrer sur l'élaboration des conducteurs électroniques extensibles. En fonction de l'application visée, les elongations requises s'étendent de moins de 5 % par exemple dans le cas de prothèses rétiniennes³ à plus de 60 % dans le cas de muscles artificiels³, en passant par 15 % pour la peau au niveau d'une articulation comme le coude.¹ De simples films minces métalliques ne peuvent remplir cet emploi puisqu'ils se rompent pour un étirement de l'ordre de 1 %¹ (4 % dans le cas de l'or)⁴. De même, l'oxyde d'étain et d'indium (indium tin oxyde ITO) perd toute conductivité pour un étirement de 5 %. Autrement dit, la recherche de conducteurs extensibles de moins de 5 et jusqu'à 60 % s'avère nécessaire.

Diverses solutions ont déjà été proposées, qui combinent inventivité au niveau des matériaux-mêmes et inventivité au niveau de la structure de ceux-ci. Pour la majeure partie d'entre elles, ces solutions font appel à l'alliance d'un élastomère avec soit un métal, soit une espèce carbonée (nanotubes, graphène), soit un polymère conducteur. Quelques exemples choisis parmi les plus représentatifs de ces trois stratégies sont décrits dans ce qui suit.

2. MÉTAL ET ÉLASTOMÈRE

Pour obtenir des conducteurs extensibles à partir d'un métal et d'un élastomère, plusieurs méthodes ont été employées : celle du dépôt de films minces (épaisseur < 100 nm) sans structuration (ni du film, ni du support), celle du dépôt sur des substrats de films structurés (ressorts 2D), celle du dépôt de films minces sur des substrats structurés et enfin celle de films de composites métal/élastomère.

a. Films minces sans structuration

Rosset et collaborateurs⁵ ont montré qu'un échantillon de PDMS traité par une technique de dépôt de métal par plasma métallique (*metal vapor arcs*) pouvait être étiré de 175 % tout en gardant une conduction électrique, à condition de ne pas recouvrir la surface de PDMS par un film d'or continu. La conduction est maintenue à condition d'implanter des agrégats contigus –clés du dispositif– (Figure 2) pouvant glisser les uns par rapport aux autres et, de ce fait, constamment recréer de nouveaux chemins de percolation. Ces agrégats ont une taille comprise entre 2 et 20 nm et sont distribués sur une épaisseur d'environ 60 nm.

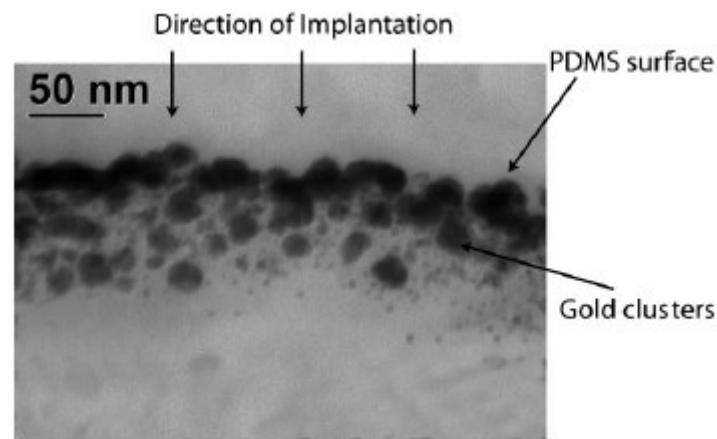


Figure 2. Film de PDMS traité par plasma métallique d'or : les agrégats formés peuvent glisser les uns par rapport aux autres.⁵

Ce type de conducteur résiste bien à la fatigue lorsqu'il est soumis de façon répétitive à un étirement de 10 %. De plus, il possède une bonne transmission optique dans le visible.

b. Films structurés (ressorts 2D)

Dans cette approche, le principe d'un ressort est transposé à deux dimensions pour aboutir à ce que l'on pourrait appeler des « ressorts 2D ». Le dépôt métallique est réalisé sur le substrat suivant un tracé conçu pour résister mécaniquement à l'élongation.⁶ Après modélisation et optimisation, la forme du tracé qui s'avère la plus efficace est proche de celle d'un fer à cheval (Figure 3 et Figure 4).^{7,8}

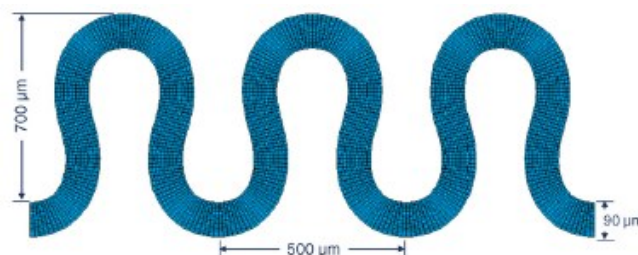


Figure 3. Ressort 2D permettant l'obtention d'un conducteur électronique extensible.⁷

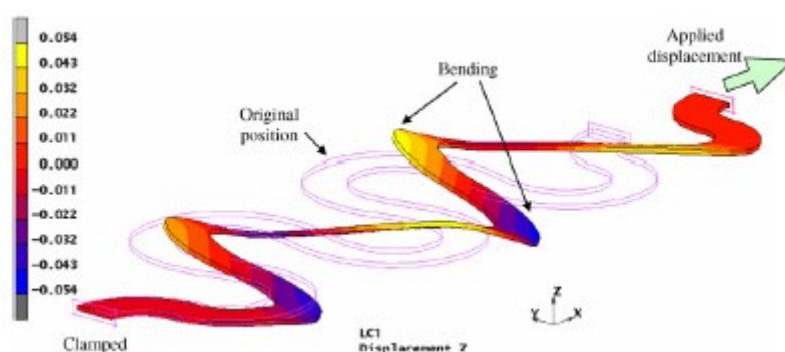


Figure 4. Déformation hors du plan d'un ressort 2D en cuivre étiré à 20 %.⁷

Dans le cas du tracé optimisé, un dépôt d'or de $4\text{ }\mu\text{m}$ sur du PDMS, prétraité par du nickel ($2\text{ }\mu\text{m}$) pour assurer l'adhésion, permet d'obtenir un matériau conducteur jusqu'à un étirement de 72 %, la résistance n'augmentant que de 2 % jusqu'à ce seuil.⁷

c. Films minces sur des substrats structurés

Au lieu de réaliser des dépôts structurés de métaux sur des substrats non structurés, l'approche contraire peut être envisagée. Dans ce cas, le substrat possède une forme qui lui permet d'être étiré sans que cet étirement ne se répercute sur le film fragile déposé dessus. Les trois formes rencontrées sont données sur la [Figure 5](#) et la [Figure 6](#).⁹

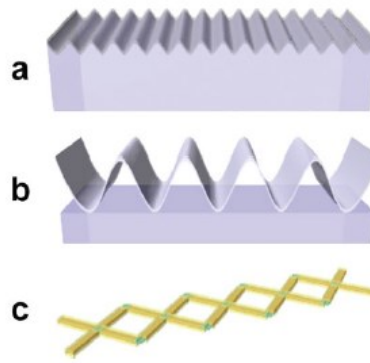


Figure 5. Les trois types de structures du substrat permettant l'étirement ou la compression d'un métal fragile : a) gauchissement périodique d'une surface totalement liée à un film métallique ; b) même structure mais avec des liaisons localisées entre le film et le substrat ; c) maillage.⁹

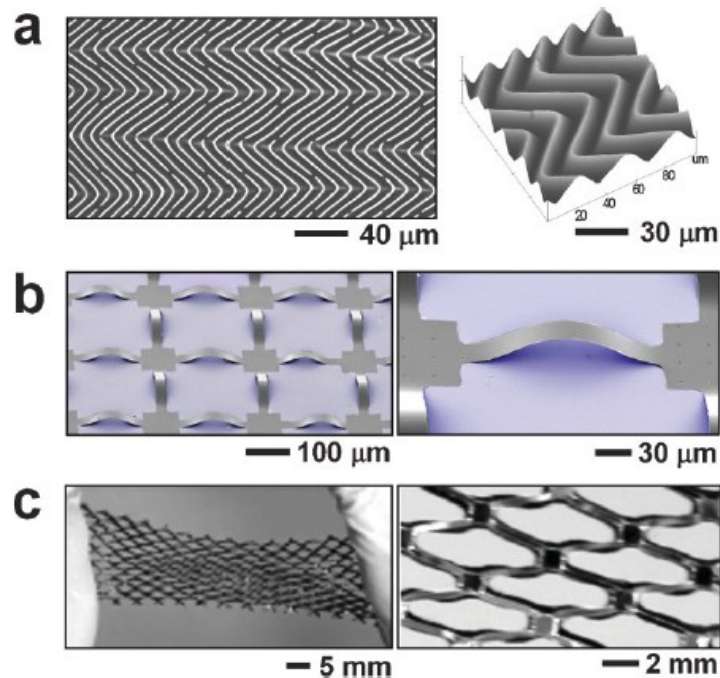


Figure 6. Exemples de mise en œuvre des trois structures présentées sur la Figure 5.⁹

La première forme (Figure 5 et Figure 6 a) consiste en un substrat dont la surface est gauchie périodiquement (*buckling*) et qui est couplée mécaniquement à un film métallique fragile la recouvrant en tout point. Dans ce cas, un étirement déplie la surface du substrat à la manière d'un accordéon : la longueur d'onde et l'amplitude du gauchissement périodique varient, sans que la contrainte ne vienne rompre le film fragile. Le gauchissement périodique s'obtient en étirant le substrat élastomère et épais, puis en le recouvrant, maintenu sous étirement, du film fragile et mince et, enfin, en relâchant la contrainte. La différence entre les modules élastiques et les coefficients de Poisson des deux matériaux provoque alors le gauchissement, car le substrat, élastique, pourrait revenir à sa position initiale mais le film, non élastique, ne le peut pas. Bien entendu, pour que le système fonctionne, il faut que le couplage mécanique entre les

deux matériaux soit parfait. En général, ceci implique un prétraitement de la surface du substrat, ce dernier n'ayant pas, à l'état natif, d'affinité avec les métaux. La clé à maîtriser est donc l'adhésion entre le métal et le substrat.

La deuxième forme (Figure 5 et Figure 6 b) est analogue à la première mais, dans ce cas, le métal n'est pas lié au substrat sur toute sa surface mais seulement de façon locale. Lors de la relaxation de contrainte du substrat, là aussi étiré lors de la fixation du métal, le métal se gauchit. Lors de l'étirement, il se remet à plat.

La dernière forme (Figure 5 et Figure 6 c), maillée, fonctionne sur le principe de ciseaux : l'étirement du substrat provoque une rotation dans le plan qui transforme les mailles carrées en losanges.

d. Films composites métal/élastomère

La dernière approche consiste à former un composite entre un métal et un élastomère. Pour que la conduction se fasse, la densité en métal doit être suffisamment importante pour créer un réseau percolé au sein de tout le matériau. Là encore, le contrôle de l'adhésion entre l'élastomère et le métal est un paramètre à maîtriser. Un matériau a, par exemple, été proposé dans lequel du PDMS était infusé dans un film nanoporeux d'or (diamètre des nanopores : 20 nm), obtenu par attaque acide d'un alliage.¹⁰ Ce matériau peut être étiré à 25 %, avec une résistance toutefois 1400 fois plus importante que celle de l'or pur, ce qui reste intéressant.

3. ESPÈCE CARBONÉE ET ÉLASTOMÈRE

L'obtention d'élastomères conducteurs a pendant longtemps été réalisée par introduction dans l'élastomère de charges de carbone (noir de carbone, fibres de carbone, graphite). Pour assurer la conduction, la percolation du réseau des charges est nécessaire. Cette conduction est limitée par le transport de charges entre les particules. De ce fait, la dispersion des charges, leur rapport d'aspect (rapport entre les deux longueurs caractéristiques d'un objet) et leur mouillabilité par l'élastomère sont des paramètres morphologiques clés pour la conductivité du système.¹¹ Les propriétés de ces composites ne sont pas suffisantes pour le domaine de l'électronique extensible : les conductivités sont en général trop faibles et le domaine d'étirement, limité. En effet, la percolation ne peut être atteinte qu'avec des taux de charges élevée (> 20 %), ce qui dégrade la déformabilité du matériau.^{11,12} Une amélioration a été obtenue par l'utilisation de matériaux carbonés de rapport d'aspect plus important, à savoir des nanotubes de carbone^{11,13,14}, et, récemment, du graphène^{15,16}. En effet, dans ce cas, la percolation du réseau conducteur se fait plus efficacement, grâce à des contacts plus favorables entre des objets carbonés de forme idoine, et, dans le cas des nanotubes de carbone, pour des taux de charges faibles (0,1 à 2 %).¹¹

Des films de 3 à 400 µm d'épaisseur ont, par exemple, été fabriqués en imprégnant sous vide des aérogels de nanotubes de carbone à simple paroi (*single-walled carbon nanotubes SWCNT*) par du PDMS.¹⁶ Ces échantillons sont conducteurs jusqu'à un étirement de 250 %. Pour des étirements compris entre 0 et 100 %, la résistance des échantillons ne varie que d'environ 15 % et la robustesse du matériau au cours de 20 cycles d'étirement est avérée. De plus, les films les plus fins sont transparents.

L'utilisation de graphène peut être illustrée par les travaux de Kim et collaborateurs¹⁵ qui ont montré qu'un film de graphène simplement déposé sur du PDMS maintenu sous étirement isotropique pouvait, après relaxation, être à nouveau étiré isotropiquement jusqu'à 11 % et ce, sans que la résistance du matériau ne varie. Un étirement de 25 % conduit à une augmentation d'un ordre de grandeur de cette résistance.

4. POLYMÈRE CONDUCTEUR ET ÉLASTOMÈRE

Une des premières réalisations de conducteur basé sur le dépôt de polymère conducteur sur un matériau extensible est celle réalisée par Watanabe et collaborateurs en 2002.¹⁷ Ces chercheurs ont immergé un échantillon de polyurethane, maintenu sous étirement, dans une solution de polypyrrole. La relaxation de l'échantillon a engendré un phénomène de gauchissement périodique qui permet l'étirement subséquent de l'échantillon jusqu'à environ 40 % sans grande augmentation de la résistance de l'échantillon.

Depuis, quelques études ont été publiées sur le sujet. On retiendra ici celles consacrées au dépôt de PEDOT-PSS, qui sont décrites plus loin (cf. I.C.2).

5. CONCLUSION

Les matériaux et structures permettant l'élaboration de conducteurs électroniques extensibles sont donc relativement peu nombreux et récents (une dizaine d'années). Toutefois, afin d'améliorer les propriétés des matériaux à élaborer, un grand nombre de combinaisons entre les éléments présentés peut être imaginé. On peut citer par exemple la combinaison réalisée entre le dépôt de nanotubes de carbone (grand rapport d'aspect) sur du PDMS précontraint (gauchissement périodique)¹⁸. L'horizon des possibilités à tester est encore large.

Parallèlement à la recherche consacrée à l'élaboration de conducteurs électroniques extensibles, une autre recherche commence à se développer : celle tournée vers l'élaboration de composants eux-mêmes extensibles, faisant évoluer la conception de l'électronique déformable illustrée sur la [Figure 1](#). Un exemple de cellule photovoltaïque déformable sera détaillé plus loin (cf. I.C.2).

B. LE PDMS^{19,20}

Le poly(diméthylsiloxane) PDMS est un polymère silicone.

Les silicones (le nom est féminin ; toutefois, l'usage du masculin est plus courant) désignent de manière générale des molécules contenant simultanément du silicium, du carbone et de l'oxygène et dont l'architecture moléculaire peut-être représentée par la juxtaposition dans l'espace de n unités de formule donnée ci-dessous ([Figure 7 a](#)).

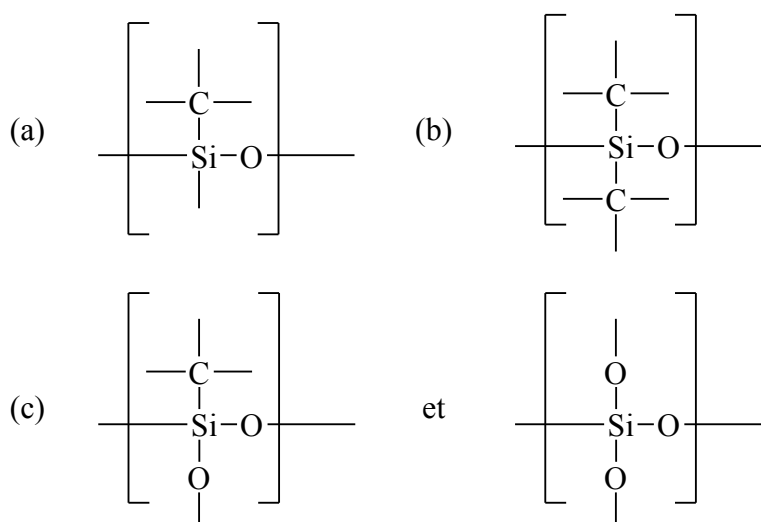


Figure 7. Unités de base d'un silicone : (a) unité de base générale ; (b) unité de base des huiles ; (c) unités de base contenue dans les résines.

En nomenclature officielle, ils sont appelés poly(organosiloxane), le préfixe « poly » indiquant la nature polymérique de la molécule, « organo » désignant le groupe carboné lié à l'atome de silicium et « siloxane » la structure Si-O-Si.

Lorsque la quatrième valence du silicium est occupée par un carbone (Figure 7 b), les molécules linéaires obtenues par la répétition de l'unité sont appelées des « huiles » ou des « fluides ». Leur fluidité et leur comportement rhéologique s'apparente dans ce cas à celui d'huiles minérales ou végétales, plus ou moins visqueuses. La réactivité de ces molécules est principalement déterminée par la nature des deux groupes situés en bout de chaîne. Lorsque la quatrième valence du silicium est occupée par un oxygène (voire deux, au détriment du carbone) (Figure 7 c), les molécules obtenues par la répétition de ces unités, éventuellement intercalées par des unités de la Figure 7 b, sont tridimensionnelles. Comme elles sont plus rigides que les huiles, on les appelle alors « résines ». Le PDMS dont il est question dans ce manuscrit désigne en réalité une résine élastomère contenant comme unité principale l'unité $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-$ mais également les autres unités décrites sur la Figure 7. La distribution de ces unités au sein du matériau formé dépend des conditions de synthèse et conditionne les propriétés, notamment mécaniques, du matériau. Afin de rigidifier l'édifice, des charges de silice, fonctionnalisées pour assurer la cohésion avec le polymère, peuvent être ajoutées dans le PDMS, alors dit *chargé*.

Le PDMS possède une excellente stabilité thermique (il est utilisable entre -60 et $+250$ °C) apportée par les liaisons de grande énergie Si-O (535 kJ.mol^{-1}) et Si-C (370 kJ.mol^{-1}) (à comparer avec la liaison C-C d'énergie 305 kJ.mol^{-1}). Par ailleurs, l'enchaînement Si-O-Si présente une faible énergie potentielle de rotation interne, ce qui rend les chaînes très mobiles, même à basse température ($T_g \approx -120$ °C). La densité d'énergie cohésive ($\delta = 15 \text{ MPa}^{1/2}$) de ces molécules est faible puisque les chaînes Si-O-Si sont enveloppées par un manchon apolaire de groupes méthyles.

Ces deux dernières propriétés expliquent le comportement élastomère de ce matériau et en font un parfait candidat dans le domaine de l'électronique extensible, lorsqu'il est suffisamment réticulé et renforcé par des charges. Le PDMS possède ensuite une inertie chimique et une biocompatibilité très exploitées dans le milieu médical (moulages dentaires, prothèses mammaires) et qui permettent de le retenir dans notre objectif d'élaboration d'un

matériau conducteur, extensible et implantable. Par ailleurs, le PDMS n'absorbant pas dans le visible, il est transparent : ceci explique qu'on puisse l'envisager dans des applications comme les diodes électroluminescentes organiques (*organic light emitting diod* OLED) ou les cellules photovoltaïques organiques (*organic solar cells* OSC). Par contre, le PDMS est un excellent isolant électrique (conductivité de 10^{-14} à 10^{-16} S.cm⁻¹) : il convient donc de le considérer comme un substrat seulement de matériaux conducteurs extensibles. Il s'agit alors de le recouvrir par d'autres espèces, conductrices, elles. Malheureusement, l'énergie de surface du PDMS, présentant une surface apolaire très hydrophobe, est très faible : l'adhésion sur le PDMS n'est pas du tout favorisée. Ce qui constitue un avantage lorsqu'il s'agit d'élaborer des matériaux antiadhésifs, est par contre un réel obstacle à sa nécessaire fonctionnalisation. Pour atteindre l'objectif visé par ce travail de thèse, il a fallu trouver des parades à celui-ci.

C. LE PEDOT-PSS

La recherche des propriétés à la fois de conduction électrique, de biocompatibilité et de compatibilité avec la méthode de dépôt couche-par-couche de polyélectrolytes, le tout à moindre coût a mené au choix d'un polyélectrolyte conducteur comme constituant de base. Plus précisément, c'est le complexe poly(éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT-PSS) qui a été retenu puisqu'il est bon conducteur²¹, que le PEDOT est biostable²² et biocompatible²³ et que le PSS est utilisé dans l'industrie du médicament²⁴. Ce complexe a déjà été utilisé, en alternance avec un polycation, comme espèce anionique pour la construction de multicouches de polyélectrolytes par la méthode couche-par-couche.²⁵⁻³⁷ Sa mise en œuvre dans des conditions sans solvant organique minimise de plus à la fois les problèmes de sécurité et environnementaux.

1. PRÉSENTATION

Le PEDOT-PSS est un complexe entre le poly(éthylène-3,4-dioxythiophène) PEDOT ([Figure 8](#)), un oligomère formé de 6 à 18 unités de répétition²¹ et le poly(styrènesulfonate) PSS ([Figure 8](#)), un polyélectrolyte fort (pKa = 1)³⁸ de 100 à 1000 unités de répétition, en fonction de sa masse molaire³⁹. Son intérêt réside en ce que le PEDOT qu'il contient est chargé positivement (ou encore *dopé*, par un abus de langage faisant référence aux semi-conducteurs inorganiques) et, de ce fait, constitue un conducteur électronique organique dit intrinsèque (puisque aucun apport d'un autre composé n'est nécessaire à sa conduction ; là encore, le terme est utilisé par analogie avec le cas de semi-conducteurs inorganiques). Nonobstant une conductivité élevée, le PEDOT est de plus très stable, contrairement à d'autres polymères conducteurs. Ceci explique le succès commercial du PEDOT, produit à grande échelle (plusieurs tonnes/an), sous diverses formes. Ses principales applications, notamment sous forme de PEDOT-PSS, se trouvent dans le domaine des films antistatiques, de l'électronique organique (transistors à effet de champ (*organic field-effect transistor* OFET), diodes électroluminescentes organiques (*organic light emitting diod* OLED), cellule photovoltaïques organiques (*organic solar cells* OSC), électrodes et bioélectrodes), des condensateurs et des circuits-imprimés.²¹ C'est parce que le PEDOT seul n'est soluble dans aucun solvant courant, qu'il a été associé au PSS : la suspension aqueuse de PEDOT-PSS est, elle, filmogène et utilisable industriellement. Les films obtenus sont de plus transparents lorsqu'ils sont minces ; c'est pour cette raison qu'ils peuvent être utilisés dans les OLED ou les OSC.

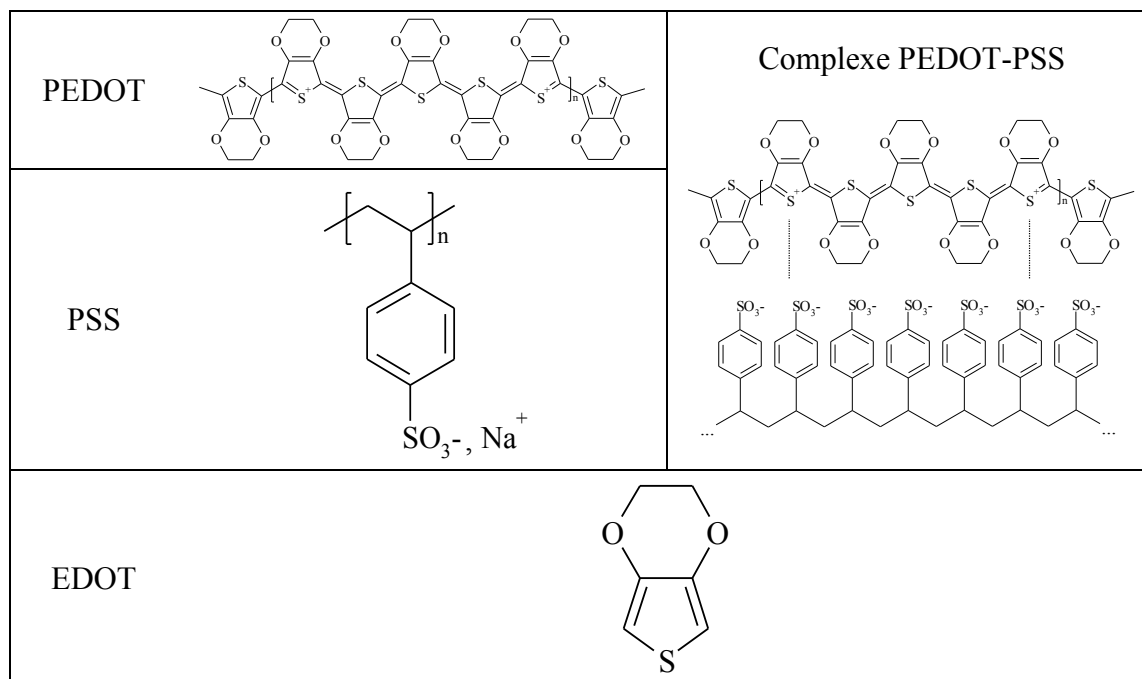


Figure 8. Formules du PEDOT, du PSS, du PEDOT-PSS et de l'EDOT.

Une partie des unités de répétition du PEDOT dans le PEDOT-PSS est chargée positivement, suite à l'oxydation partielle qui a lieu pendant la synthèse du PEDOT.³⁹ Dans cette synthèse, le monomère 3,4-éthylènedioxythiophène EDOT (Figure 8) est mis en présence d'un oxydant et du poly(styrènesulfonate de sodium). L'oxydant permet la polymérisation oxydative du monomère EDOT en PEDOT, puis l'oxydation subséquente du PEDOT en PEDOT dopé. La fraction d'unités de PEDOT chargées varie avec les conditions de synthèse et s'approche de une unité chargée sur deux à trois.^{21,40} Le PSS joue le rôle de contre-ion (*dopant*) négatif pour le PEDOT dopé positif formé. En solution aqueuse, le PSS est chargé négativement, puisque la majorité de ses groupes sulfonates SO_3^- est déprotonnée à tout pH. L'interaction entre le PEDOT et le PSS, à l'intérieur du complexe PEDOT-PSS, est donc électrostatique (Figure 8). Dans ce complexe, chaque longue chaîne de PSS est liée à plusieurs oligomères de PEDOT.²¹ La suspension aqueuse commerciale de base (sans additif) est composée de chaînes de PEDOT-PSS (~ 5 %) gonflées par de l'eau (~ 95 %) formant des particules de gel (diamètre environ 40 nm) en suspension dans ce solvant. Comme les charges négatives du PSS sont en excès par rapport aux charges positives du PEDOT, le complexe PEDOT-PSS est globalement chargé négativement. La non-agglomération des particules gélifiées de PEDOT-PSS provient de la répulsion électrostatique entre les sulfonates en excès qui pointent vers l'extérieur de ces particules. En outre, il a été montré que les particules gélifiées de PEDOT-PSS déposées sur un substrat possèdent un cœur plus riche en PEDOT que leur couche externe, qui est, elle, enrichie en PSS.^{41,42} Au final, le rapport monomérique entre le PEDOT et le PSS au sein du PEDOT-PSS varie avec les conditions de synthèse et a une incidence sur sa conductivité : plus il grand, plus sa conductivité est élevée (puisque le PSS est isolant).²¹ En fonction des applications, une conduction plus ou moins élevée est requise : moins élevée dans les OLED, plus élevée pour les films antistatiques.²¹ La taille des particules gélifiées a également une incidence sur la conductivité : plus elles sont petites, plus elle est faible. Ceci s'explique par une surface spécifique de jonction entre particules plus importante, puisque les particules gélifiées sont principalement constituées de PSS dans leur couche externe.

2. ÉLECTRONIQUE EXTENSIBLE ET PEDOT-PSS

L'utilisation du PEDOT-PSS déposé sur des matériaux extensibles est récente. Si l'on exclut les deux groupes qui l'ont utilisé sur du PDMS (ceci sera abordé dans la partie suivante), le dépôt du PEDOT-PSS a été, selon notre connaissance, tout d'abord décrit par Daoud et collaborateurs en 2005.⁴³ Ces chercheurs ont imprégné des tissus en polyamide de PEDOT-PSS et, après séchage à chaud, en ont notamment étudié la résistance en fonction d'un étirement jusqu'à 35 % sur 10 cycles d'étirement/relaxation. Dans le domaine étudié, la résistance de l'échantillon augmentait et diminuait avec l'étirement, et ce, sans hystérèse. Par rapport à l'état non étiré, la résistance était multipliée par 1,3 lorsque l'échantillon était étiré à 35 %.

En 2009, Lang et collaborateurs ont fabriqué un film de PEDOT-PSS autoporté et l'ont caractérisé mécaniquement mais non électriquement.⁴⁴ Ils ont pu montrer que les propriétés mécaniques du PEDOT-PSS dépendaient fortement du taux d'humidité. Le matériau est fragile à 23 % d'humidité relative, puis devient de plus en plus plastique avec l'augmentation de cette humidité. Toutefois, même à 55 % d'humidité relative, la rupture du matériau a lieu pour un taux d'étirement de 6 %.

Enfin, en 2010, Invernale et collaborateurs ont étudié la fabrication d'un textile aux propriétés électrochromiques.⁴⁵ Ils ont notamment imprégnés un tissu en Lycra d'une suspension aqueuse de PEDOT-PSS enrichie en sorbitol (un dopant secondaire, c'est-à-dire une espèce permettant d'augmenter la conductivité du PEDOT-PSS). Ce tissu, étiré à 100 %, ne voyait augmenter sa conductivité que d'un facteur 1,3.

Ces études montrent que le PEDOT-PSS est un candidat potentiel pour l'élaboration de matériaux conducteurs extensibles.

3. DÉPÔT SUR DU PDMS

Le PDMS et le PEDOT-PSS ayant été choisis comme constituants-phares de ce projet de thèse, il s'est ensuite agi de savoir si ces deux matériaux avaient déjà été associés dans le but d'obtenir un matériau conducteur extensible et, le cas échéant, comment. La problématique de cette association réside en effet dans le fait que la suspension aqueuse de PEDOT-PSS commerciale est par essence hydrophile, alors que le PDMS est lui fortement hydrophobe.

Au moment de la planification des travaux envisagés, aucune publication n'avait été repérée sur le sujet. Depuis, deux groupes de chercheurs ont publié dans ce domaine.

Les premiers chercheurs à avoir déposé du PEDOT-PSS sur du PDMS dans le but annoncé de comprimer le matériau ont été Tahk et ses collaborateurs, chercheurs à Séoul, en 2009.⁴⁶ Cette compression avait seulement un but métrologique : celui d'exploiter le gauchissement périodique créé pour déterminer le module d'Young du PEDOT-PSS. Ce gauchissement périodique provient de la différence de module entre un substrat, épais et élastique, et un film, mince et rigide, déposé dessus. Il se traduit par l'apparition de vagues sinusoïdales perpendiculaires à la direction de compression. Dans cette étude, le PEDOT-PSS en suspension aqueuse, hydrophile, a été déposé à la tournette sur un PDMS préalablement soumis à un traitement permettant de le rendre hydrophile et donc compatible avec le PEDOT-PSS. Ce traitement a consisté soit en un plasma oxygène, soit en une attaque à l'acide chlorhydrique, avec formation d'une couche superficielle respectivement de silice ou de groupements hydroxyles. Lors des mesures réalisées, le matériau a été comprimé à un taux de compression ne dépassant pas 2 %. Malheureusement, ce taux de compression est très faible et n'a pas été dépassé, en particulier pour la raison invoquée de mauvaise adhésion du PEDOT-PSS sur le PDMS traité par plasma oxygène. Ce simple traitement plasma est donc insuffisant pour atteindre les taux d'étirement (ou de compression) du cahier des charges de cette thèse. Par ailleurs, le traitement à l'acide chlorhydrique est à éviter dans un matériau

voué à être utilisé en milieu biologique, d'éventuels résidus risquant de diffuser à l'extérieur du matériau.

En 2011 et 2012, Lipomi et collaborateurs, chercheurs à Stanford, ont publié les premiers articles décrivant réellement la formation d'un matériau formé d'un dépôt de PEDOT-PSS sur du PDMS et voué à être étiré lors de son utilisation au sein de différents dispositifs.^{40,47,48} Pour ce faire, trois voies ont été testées pour résoudre la problématique du dépôt du PEDOT-PSS hydrophile sur le PDMS hydrophobe.⁴⁰ Le PDMS a été traité soit par plasma oxygène, soit par une attaque à l'acide chlorhydrique, soit par UV/ozone. Dans tous les cas, une suspension aqueuse de PEDOT-PSS contenant, en plus, du DMSO et le surfactant Zonyl® FS-300, a été déposée à la tournette sur le PDMS traité par l'une des trois méthodes. Le DMSO, dopant secondaire, est présent dans la suspension aqueuse de PEDOT-PSS pour augmenter la conductivité du film obtenu à partir de celle-ci⁴⁹. Le Zonyl® FS-300 a pour rôle d'améliorer le mouillage de la suspension sur le PDMS ; il améliore également la conductivité du film obtenu à partir de la suspension. Le traitement par plasma oxygène s'avère non satisfaisant. Le mécanisme proposé consiste en la formation, lors de l'étirement, de fissures dans la couche de silice formée sur le PDMS traité par plasma oxygène. Les contraintes dues à la présence de ces fissures se propagent au film de PEDOT-PSS déposé dessus et le fracturent (Figure 9).

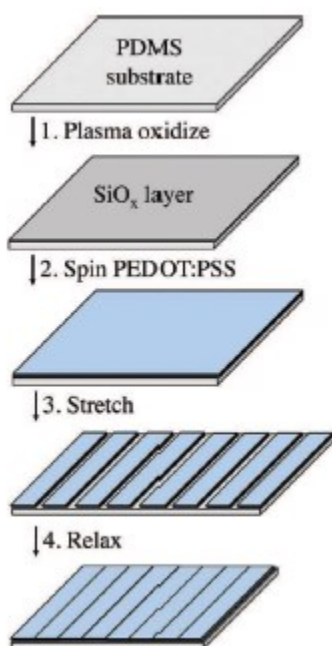


Figure 9. Proposition de mécanisme se produisant lors de l'étirement d'un film de PEDOT-PSS déposé sur du PDMS traité par plasma oxygène.⁴⁹

Le PDMS traité par attaque acide a également été rejeté : les cellules photovoltaïques fabriquées avec un tel matériau (cf. ci-dessous) avaient des rendements beaucoup trop faibles, sans doute à cause de la présence d'un reste d'acide, non éliminé lors des lavages du PDMS après attaque, qui diffuse dans le matériau actif de la cellule et le dégrade. Ceci confirme que ce traitement du PDMS doit être rejeté dans l'élaboration d'un matériau à portée biomédicale. Enfin, le traitement du PDMS par UV/ozone s'est montré efficace puisqu'il a permis d'atteindre un matériau dont la conduction pouvait être maintenue jusqu'à un étirement limite de 188 % (au-delà duquel la conduction était stoppée), avec toutefois une résistance qui était multipliée par un facteur 42. Entre 0 et 50 %, la résistance n'est par contre multipliée que d'un

facteur 2,7. La résistance de ce matériau est renversible tant que l'étirement est maintenu inférieur à 30 %, mais dépend de l'historique d'étirement du matériau si l'on dépasse cette valeur. De plus, au-delà d'un étirement de 10 %, une délamination locale du film de PEDOT-PSS est observée au niveau des fissures qui apparaissent à sa surface. Ces fissures apparaissent pour un étirement de 12 % et leur nombre (et non leur longueur), augmente avec l'étirement. Par ailleurs, un phénomène de gauchissement périodique apparaît à la surface du matériau après relaxation à partir d'un étirement de 50 à 100 %. Il a été attribué à la déformation plastique du matériau lors de l'étirement qui résulte en une compression de celui-ci lors de sa relaxation. Enfin, l'étirement du PEDOT-PSS semble favorable à la conduction, par alignement des sphères gélatifiées du film, tant que la fissuration n'apparaît pas.

À partir de ce matériau encourageant, les chercheurs de ce groupe ont construit une cellule photovoltaïque fonctionnant sous l'étirement maximal testé de 27 %. Cette cellule a de plus été construite suivant la stratégie d'utilisation du phénomène de gauchissement périodique, présentée plus haut. La fabrication de cette cellule photovoltaïque est résumée sur la Figure 10.⁴⁷

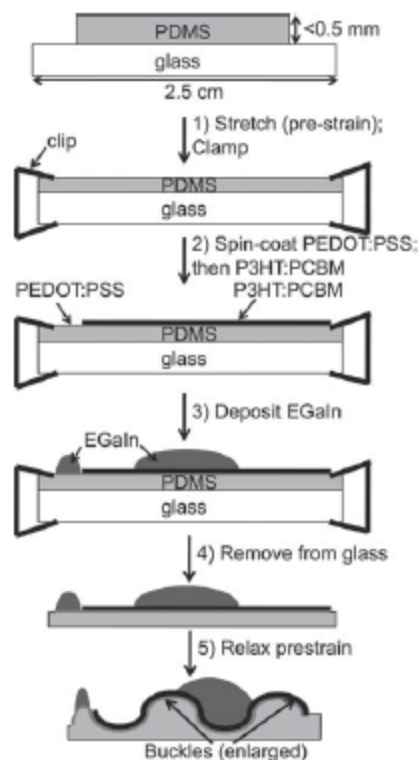


Figure 10. Résumé de la procédure de fabrication de la cellule photovoltaïque extensible.⁴⁷

Dans cette cellule, le PEDOT-PSS (toujours additionné de DMSO et de Zonyl® FS-300) a été choisi comme unique matériau anodique (au sens donné à ce mot dans le domaine des cellules photovoltaïques i.e., en réalité, comme électrode de travail d'extraction élevé)⁵⁰. Le PDMS a été précontraint par élongation uniaxiale, activé sous étirement à l'aide d'un traitement UV/ozone puis recouvert avec la suspension de PEDOT-PSS, à la tournette et toujours sous étirement. Un mélange classique P3HT:PCBM, matériau actif-type de la conversion photovoltaïque, a ensuite été déposé, encore à la tournette, sur l'anode toujours étirée. Enfin, deux gouttes d'eutectique gallium-indium (EGaIn), liquide à température ambiante, ont été déposées sur la cellule, la première sur le mélange actif pour jouer le rôle de cathode, la

deuxième sur le PEDOT-PSS laissé libre de mélange actif. Les extrémités de deux fils de cuivre ont alors été placées dans ces gouttes pour permettre l'insertion de la cellule dans un circuit électronique. L'intérêt des gouttes d'eutectique est qu'elles permettent de préserver un bon contact électrique même lorsque le matériau est étiré.

Les deux publications du groupe de Stanford, allant dans le même sens que les travaux de thèse décrits ici, ont permis de conforter l'intérêt de notre étude : si l'on arrive à déposer de manière satisfaisante le PEDOT-PSS sur le PDMS, la transposition de l'électronique fixe utilisant le PEDOT-PSS à l'électronique extensible basée sur ce matériau devient bien une réalité. Toutefois, pour fixer le PEDOT-PSS sur le PDMS, nous avons envisagé deux approches différentes de celles proposées par ces chercheurs. La première a consisté à essayer de fixer du PEDOT (pas forcément associé au PSS) de manière covalente sur le PDMS : ceci devrait permettre de diminuer le phénomène de délamination soulevé par les travaux de Lipomi et collaborateurs⁴⁰. C'est ainsi qu'a été envisagé le dépôt de PEDOT sur le PDMS par polymérisation plasma d'EDOT. Ceci fait l'objet de la partie « Traitement par plasma EDOT » de ce manuscrit (III.B). La seconde a eu pour but de déposer le PEDOT-PSS sur un socle plus conducteur que le PEDOT-PSS, pour des applications dans lesquelles la communication avec un circuit extérieur nécessite un conducteur électronique plus puissant. Ceci fait l'objet de la partie « Pulvérisation cathodique d'or » de ce manuscrit (III.C).

D. CONSTRUCTION DE FILMS DE POLYÉLECTROLYTES : LA MÉTHODE COUCHE-PAR-COUCHE CPC (LAYER-BY-LAYER LBL)

Parmi les différentes méthodes de fonctionnalisation de surface, la méthode couche-par-couche cpc (*layer-by-layer lbl*), introduite de façon indépendante par Iler et par Kirkland en 1965-1966^{51,52}, a été étendue aux multicouches de polyélectrolytes par Decher dans les années 1990⁵³. Cette méthode est depuis devenue l'un des outils de fonctionnalisation de surface les plus versatiles et les plus populaires,⁵⁴ permettant de recouvrir des surfaces de tous types et de toutes formes avec des films de composition et d'épaisseur contrôlées.

Les multicouches de polyélectrolytes résultent du dépôt alterné de polyanions et de polycations, sur un substrat donné (Figure 11).⁵³ Ce dépôt peut se faire par trempage, spin-coating ou, plus récemment par spray, à partir de deux solutions, en général aqueuses, contenant respectivement le polyanion et le polycation.⁵⁵ Entre chaque dépôt, un rinçage est préconisé pour éliminer le liquide adhérent au substrat provenant du dépôt précédent⁵³ et éviter de perturber la structure du film par formation de complexes entre le polyélectrolyte du liquide venant d'être déposé et le polyélectrolyte faiblement attaché restant à la surface suite au dépôt précédent⁵⁶.

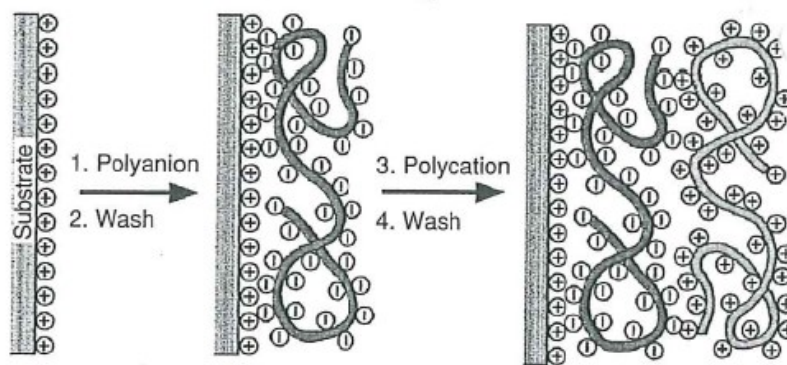


Figure 11. Description à l'échelle moléculaire de l'adsorption ayant lieu lors des deux premiers dépôts sur un substrat porteur d'une charge de surface positive.⁵³
 Pour plus de clarté, les contre-ions n'ont pas été représentés.

Il est généralement admis que la construction de multicouches de polyélectrolytes nécessite l'alternance, après chaque dépôt, d'un excès de charge positive ou négative, par un phénomène dit de surcompensation de charge illustré sur la Figure 11 : une partie des charges du polyélectrolyte à déposer interagit avec celles, opposées, présentes à la surface du film en construction, mais, grâce à la formation de boucles plus ou moins larges dans le polymère, une autre partie reste libre et disponible pour l'adsorption du polyélectrolyte suivant. La cohésion des multicouches de polyélectrolytes est donc principalement basée sur la formation d'interactions électrostatiques, même si d'autres types de forces intermoléculaires peuvent également intervenir.⁵⁷ Ceci explique l'autorégulation de l'adsorption d'un polyélectrolyte donné, pour éviter la répulsion électrostatique entre polyélectrolytes de même signe. Ceci explique également la possibilité d'absorption d'un polycation après un polyanion, et vice-et-versa.

Dans la méthode cpc, au moins un des composés déposés doit être de nature polymérique. La multiplication des liaisons explique alors la bonne cohésion entre polyélectrolytes et la bonne adhésion sur le substrat.⁵⁸ La stabilité de ces films est principalement entropique et provient du désordre structural créé par la libération, à l'issue de la construction, de la plupart des contre-ions initialement liés aux polyélectrolytes déposés.⁵⁸ En général, les films sont réalisés sous contrôle cinétique.⁵⁸

Les principaux paramètres influençant la structure et les propriétés des films obtenus sont bien entendu la nature des polyélectrolytes mais également la densité de charge de ces polyélectrolytes, la force ionique de la solution et la nature du sel utilisé pour l'ajuster, ainsi que le pH.^{58,59}

La versatilité de la méthode tient à la large variété de composés pouvant être déposés : des polyélectrolytes,⁵³ des protéines,⁶⁰ des polysaccharides,⁶¹ des argiles⁶² et plus généralement, des nanoparticules inorganiques,^{63,64} et récemment des complexes de polyélectrolytes⁶⁵⁻⁷⁵. Ainsi, en fonction du but poursuivi, des surfaces aux propriétés définies peuvent être obtenues : des surfaces conductrices en utilisant des multicouches contenant, par exemple du PEDOT-PSS^{76,25-37}, des surfaces aux propriétés anti-inflammatoires en utilisant les peptides appropriés⁷⁷ ou enfin des surfaces adaptatives répondant à des sollicitations mécaniques en utilisant des polyélectrolytes déposés sur des silicones⁷⁸, pour ne citer que quelques exemples parmi les plus emblématiques. Cette versatilité, apportée par la méthode cpc et qui justifie le choix de celle-ci, était essentielle pour le respect du cahier des charges de cette thèse. Elle permet en effet de pouvoir inclure, dans le PEDOT-PSS de base, d'autres espèces,

conductrices ou rédox, qui permettent de moduler sa conductivité et/ou la sensibilité du matériau à divers analytes.

L'utilisation de la méthode cpc dans le cadre de l'obtention de surfaces conductrices présentait toutefois un gros inconvénient, à cause de sa nature-même : celui de devoir alterner le dépôt du PEDOT-PSS, globalement chargé négativement, avec celui d'une espèce chargée positivement. En effet, on risquait alors de s'éloigner de l'objectif visé, au niveau de la conduction électronique, de la biostabilité et/ou de la biocompatibilité. Il s'agissait donc de savoir s'il pouvait être possible d'éviter toute alternance du PEDOT-PSS avec une autre espèce. Autrement dit, et de manière plus globale, une nouvelle méthode de dépôt, évitant cette alternance pouvait-elle être envisagée ?

E. CONCLUSION

La première partie du travail (cf. II.B) concerne le développement d'une nouvelle approche de la méthode cpc, appelée *2-en-1*, basée sur le dépôt d'une unique espèce zwitterionique ou d'un unique complexe polyanion/polycation.

La deuxième partie du travail (cf. II.C) a été consacrée à la construction, sur des substrats rigides, de films *2-en-1* –c'est-à-dire obtenus avec la méthode proposée dans la partie précédente– contenant du PEDOT-PSS, seul ou accompagné de nanoparticules d'or (Au Np).

La troisième partie du travail (cf. III) a consisté à rendre possible la construction, sur le PDMS, des films conducteurs décrits dans la partie précédente. Dans une première approche, le traitement du PDMS par polymérisation plasma sous vide d'EDOT a été réalisé. Dans une autre approche, l'obtention d'un substrat capable d'accueillir des films *2-en-1* de PEDOT-PSS a été tentée par pulvérisation cathodique d'or sur du PDMS.

Enfin, la quatrième et dernière partie du travail (cf. IV) décrit la synthèse d'un nouveau complexe entre un polymère conducteur, le PEDOT dopé, et un polyanion polysaccharidique, le sulfate de chondroïtine A (CSA). Le caractère novateur de cette synthèse réside en l'association du PEDOT dopé avec le CSA, un polyanion non seulement biocompatible mais possédant de plus une fonction thérapeutique.

I. PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Les différentes techniques mises en œuvre visent à caractériser les complexes de polyélectrolytes en solution et les films déposés à partir de ces solutions sur différents substrats afin d'explorer les liens pouvant exister entre les caractéristiques des complexes en solution et celles des films obtenus.

A. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE

La technique de diffusion dynamique de la lumière (*Dynamic Light Scattering* ie DLS) a été utilisée pour estimer la taille des complexes de polyélectrolytes et des nanoparticules d'or en suspension dans un solvant.

Dans cette technique, la mesure de la vitesse du mouvement brownien des particules en suspension permet l'évaluation de la taille de ces dernières. Cette vitesse est déterminée à partir des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par ces particules lorsqu'elles sont éclairées par un rayonnement monochromatique. La taille des particules mesurable par cette technique s'étend du nanomètre jusqu'à quelques micromètres.

La description détaillée du principe physique sur lequel repose cette technique est donnée en annexe (cf. Annexe 1 A). Les équations fondamentales pour cette technique y sont également données.

1. LIMITATIONS DUES À L'ÉCHANTILLON

La DLS présente a priori un certain nombre de limites dues à l'échantillon étudié :

- si le milieu continu de l'échantillon est opaque ou très absorbant à la longueur d'onde de travail, il n'y a pas ou peu de rayonnement transmis (cf. Annexe 1 B.2 pour une discussion sur l'absorption d'une onde électromagnétique par un matériau) : la mesure n'est donc pas possible puisque trop peu de photons atteignent le détecteur ;
- si le milieu continu est de faible capacité calorifique thermique (solvant organique), l'absorption de l'onde – d'autant plus importante que le trajet parcouru dans ce milieu est long – provoque un échauffement local qui à la fois change la viscosité du milieu et ajoute un mouvement de convection thermique aux particules en suspension : le mouvement des particules n'a plus lieu dans le milieu de viscosité prévue et n'est plus brownien : l'équation (27) qui permet le calcul du rayon hydrodynamique des particules n'est dans ce cas plus applicable ;
- si le milieu est concentré : à cause de la proximité des particules entre elles, un photon diffusé par l'une peut être diffusé encore une fois par une voire plusieurs autres particules avant d'atteindre le détecteur : ceci fausse la mesure (sous-estimation du rayon).

2. APPAREILS UTILISÉS

a. Vasco

L'appareil utilisé pour faire de la DLS est le Vasco (Cordouan Technologies, Pessac, France). Comme sa conception ainsi que l'exploitation des résultats obtenus présentent quelques originalités par rapport à des équipements classiques comme le Zetasizer de Malvern Instruments, par exemple, celles-ci sont décrites dans ce qui suit.

a.1. Cellule de mesure⁷⁹

La cellule de mesure du Vasco est schématisée sur la [Figure 12](#) : l'onde électromagnétique monochromatique issue d'un laser (longueur d'onde 658 nm) est envoyée sur l'échantillon liquide déposé sur l'une des faces d'un prisme. L'épaisseur de l'échantillon est réglée à l'aide d'un cylindre mobile en verre, qui peut adopter deux positions au choix : soit une position haute correspondant à une épaisseur d'échantillon de 1,5 mm, soit une position basse correspondant à une épaisseur de 100 μm (sans intermédiaire possible entre ces deux positions). La lumière diffusée par l'échantillon est reçue par un détecteur (photodiode) faisant un angle de 135° par rapport à la direction incidente ; il s'agit donc de lumière rétrodiffusée. La lumière transmise est quant à elle absorbée sur la face inférieure du cylindre mobile constituant un piège à photons. Cette cellule de mesure est stabilisée en température.

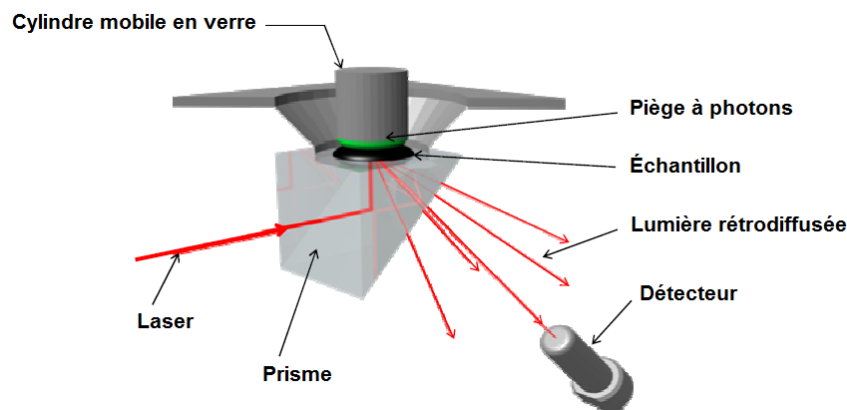


Figure 12. Cellule de mesure de l'appareil de DLS Vasco.⁸⁰

Les choix technologiques réalisés dans cet appareil permettent de limiter les problèmes rencontrés lors de l'étude de suspensions trop concentrées ou opaques, tous exacerbés par la longueur du trajet parcouru par l'onde dans l'échantillon (cf. I.A.1) :

- l'angle de 135° permet de minimiser le trajet parcouru par l'onde électromagnétique dans l'échantillon : en effet, on peut dans ce cas récolter sur le détecteur des photons n'ayant pas eu à parcourir la totalité de l'échantillon. Si celui-ci est opaque, il y a donc plus de chances de récupérer du signal puisque l'absorption a lieu sur un trajet court. De plus, le parcours d'un trajet court diminue la probabilité de diffusion multiple ;
- le choix d'une fine épaisseur d'échantillon étudiée (de surcroît réglable) permet de diminuer le trajet parcouru par les photons. Là encore, ceci diminue le phénomène d'absorption -et par conséquent l'échauffement qu'il entraîne dans le milieu- et celui de diffusion multiple.

a.2. Algorithme d'extraction des résultats

L'appareil Vasco est piloté par le logiciel propriétaire NanoQ qui permet dans un premier temps l'acquisition de la courbe d'autocorrélation en intensité ([Figure 13](#)).

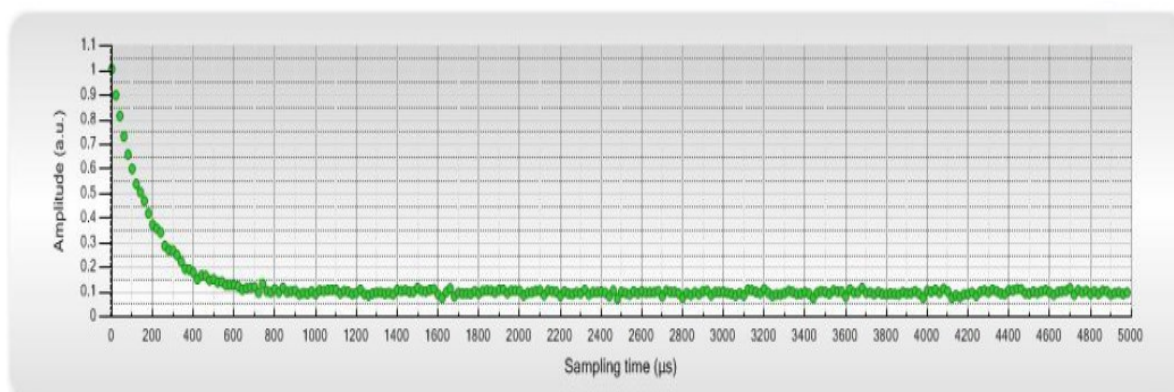


Figure 13. Exemple de courbe d'autocorrélation enregistrée par le DLS Vasco.⁸¹

Ce logiciel permet également de traiter les courbes d'autocorrélation enregistrées pour en extraire des informations sur la distribution des particules dans la suspension étudiée. Pour ce faire, il propose l'utilisation d'un algorithme d'inversion de type cumulants (adapté à l'étude d'échantillons monodisperses) ou de Padé-Laplace (adapté à l'étude d'échantillons polydisperses). Dans tous les cas, la qualité des résultats obtenus est évaluée par la prise en compte de l'écart (résidus) entre la courbe d'autocorrélation réelle et celle simulée à partir de la distribution supposée : lorsque les résidus sont suffisamment faibles, on peut considérer que la distribution calculée constitue une bonne description du système réel étudié.

L'utilisation de l'algorithme de Padé-Laplace permet d'obtenir la distribution en intensité de la population de particules étudiée, à savoir la courbe donnant l'intensité de la lumière diffusée dans la direction fixée par l'appareil en fonction du diamètre des particules. À condition d'avoir entré comme paramètre supplémentaire l'indice de réfraction complexe des particules étudiées, le logiciel peut en déduire la distribution de la population en volume, en utilisant les résultats de la théorie de Mie⁸² sur la diffusion de particules sphériques. Cette distribution en volume correspond à la courbe donnant le volume total des particules diffusantes en fonction du diamètre de ces particules. À partir de cette distribution en volume, une distribution en nombre (nombre de particules diffusantes en fonction du diamètre de celles-ci) s'en déduit immédiatement puisque celles-ci sont supposées sphériques.

b. Zetasizer

L'appareil Zetasizer S90 (Malvern Instruments Ltd, UK) a été utilisé pour vérifier la cohérence des résultats obtenus avec l'appareil Vasco (cf. I.A.2.a) dans le cas d'un échantillon transparent et très dilué. Cet appareil permet la mesure du diamètre hydrodynamique de tels échantillons lorsque celui-ci est compris entre 10 et 20 nm.

3. OCCURRENCE D'UTILISATION ; LIMITES

Lors des manipulations décrites dans ce manuscrit, il a été observé que certaines mesures non réalisables sur le classique Zetasizer de Malvern à cause de la concentration élevée des suspensions pouvaient l'être à l'aide du Vasco.

C'est donc ce dernier appareil qui a été utilisé, afin d'éviter d'avoir à diluer les suspensions à analyser. En effet, la dilution de complexes étudiés risquait de déplacer les équilibres de complexation. Comme la cinétique de ces déplacements d'équilibre était totalement inconnue, il semblait plus sage d'éviter toute dilution, afin que l'objet étudié ne soit pas transformé lors de la mesure.

Il faut toutefois être conscient du fait qu'en procédant ainsi, le coefficient de diffusion de translation obtenu n'est alors qu'apparent. En effet, pour obtenir un coefficient de diffusion absolu D_t , il faut réaliser des séries de mesures à l'aide de suspensions de plus en plus diluées. Le coefficient de diffusion absolu s'en déduit par extrapolation à dilution infinie. En effet, la relation de Stokes-Einstein suppose des particules sans interaction, ce qui n'est rigoureusement réalisé qu'à dilution infinie.

La valeur trouvée pour D_t à partir de Γ à l'aide de l'équation (26) est indépendante de l'angle θ entre l'onde incidente et l'onde diffusée seulement dans le cas de particules sphériques. Dans les autres cas, D_t ne peut s'obtenir qu'à partir de mesures à différents angles (cf. Annexe 1 A). Comme l'appareil Vasco ne permet pas de faire varier θ , la technique ne permet pas de vérifier la nature sphérique ou non des particules, qui est supposée de fait. Ainsi, dans le cas où les particules ne sont pas sphériques, une erreur est forcément commise sur la valeur obtenue pour le coefficient de diffusion de translation D_t .

Ainsi, pour ces deux raisons portant sur la concentration et sur la forme réelle des particules étudiées, le coefficient de diffusion obtenu n'est qu'apparent. Partant, le rayon obtenu pour les particules, supposées sphériques, l'est également. Il ne faut donc pas surestimer la signification des résultats de DLS obtenus.

B. ELLIPSOMÉTRIE LASER À ANNULATION

L'ellipsométrie laser à annulation est, avec la microscopie à force atomique, l'une des deux techniques de mesure qui a été utilisée pour déterminer les épaisseurs des films déposés sur différents substrats.

De manière générale, l'ellipsométrie est une technique optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une onde polarisée suite à sa réflexion en incidence oblique sur un échantillon. Elle permet la mesure de couches d'épaisseurs allant de quelques angströms à plusieurs dizaines de micromètres.

La description détaillée du principe physique sur lequel repose cette technique est donnée en annexe (cf. Annexe 1 B). Les équations fondamentales pour cette technique y sont également données.

1. L'ELLIPSOMÈTRE LASER À ANNULATION^{83,84}

a. Appareil utilisé

L'ellipsomètre qui a été utilisé est le Multiskop (Optrel GBR, Berlin, Allemagne), un ellipsomètre laser à annulation. Cet appareil est composé (Figure 14) :

- d'une source monochromatique : il s'agit d'un laser de longueur d'onde 532 nm, de largeur de spot 0,6 mm ; il produit une onde plane monochromatique polarisée rectilignement ;
- d'une lame quart d'onde : elle transforme l'onde à polarisation rectiligne issue du laser en une onde à polarisation circulaire ; ceci permet de rendre l'intensité de l'onde issue du polariseur indépendante de l'orientation de celui-ci ;
- d'un polariseur : il s'agit d'un prisme de Glan-Thompson. Celui-ci polarise rectilignement l'onde monochromatique issue de l'ensemble {source + lame quart d'onde}. L'orientation du polariseur est motorisée, ce qui permet d'ajuster la direction de polarisation via un interfaçage ;
- d'un compensateur : il s'agit d'une deuxième lame quart d'onde qui transforme l'onde à polarisation rectiligne en une onde à polarisation elliptique ; son orientation est

- réglable manuellement. Son introduction permet de simplifier les équations permettant d'obtenir la valeur des angles ellipsométriques ;
- du porte-échantillon sur lequel est placé l'échantillon à analyser : l'échantillon interagit avec l'onde pour en changer notamment sa polarisation ;
- d'un analyseur : il est identique au polariseur et analyse l'état de polarisation du faisceau réfléchi : il y a extinction du signal lorsque le faisceau réfléchi et l'analyseur ont des polarisations rectilignes orthogonales. L'orientation de l'analyseur est également interfacée ;
- d'un détecteur : il s'agit d'une diode laser à quatre quadrants ; il mesure l'intensité de l'onde issue de l'analyseur, c'est-à-dire le carré de l'amplitude du champ électrique de celui-ci.

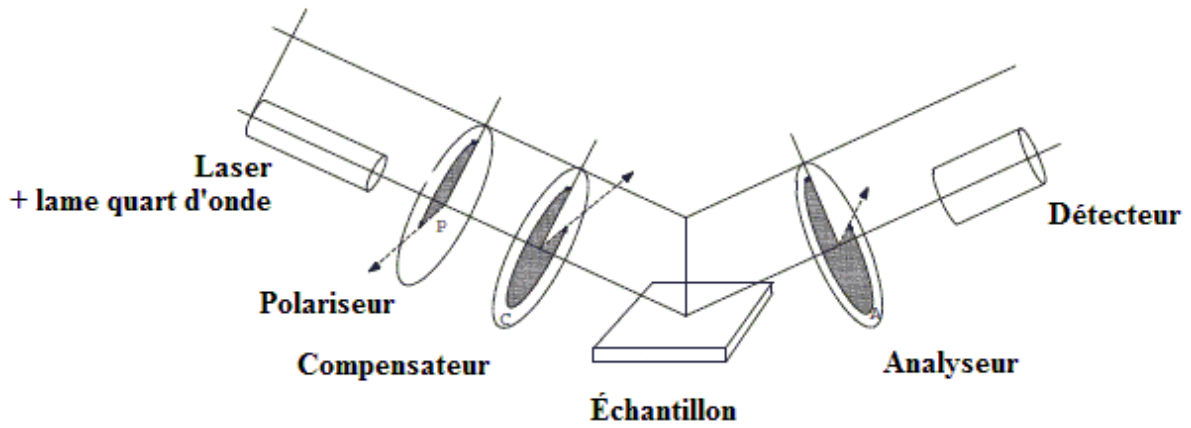


Figure 14. Schéma de principe de l'ellipsomètre laser Multiskop.⁸⁵

b. Principe d'obtention des angles ellipsométriques

Dans le cas d'un ellipsomètre laser à annulation, les angles ellipsométriques Δ et Ψ sont déterminés à partir de l'extinction ou annulation (d'où son nom) de l'intensité de l'onde reçue par le détecteur. Pour ce faire, le polariseur et l'analyseur sont successivement ajustés jusqu'à l'extinction. Les équations permettent alors d'en déduire les valeurs de Δ et de Ψ .

Pour ce faire, on utilise le formalisme de Jones qui consiste à représenter l'état de polarisation d'une onde à l'aide d'une notation matricielle : le vecteur associé au champ électrique est simplement représenté par une matrice 2×1 dont les composantes sont les amplitudes complexes du champ. Chaque composant ayant une action sur l'état de polarisation de l'onde est lui représenté par une matrice d'action 2×2 . La chaîne optique de la Figure 14 est alors résumée par l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} E_{\text{détecteur}_{s_r}} \\ E_{\text{détecteur}_{p_r}} \end{pmatrix} = [M] \begin{pmatrix} E_{\text{source}_{s_i}} \\ E_{\text{source}_{p_i}} \end{pmatrix} \quad (1)$$

où $[M]$ représente le produit des matrices d'action de chaque composant de la chaîne optique. L'intensité lumineuse reçue par le détecteur est proportionnelle au carré du module du champ électrique de l'onde arrivant sur le détecteur $\overrightarrow{E_{\text{détecteur}}}$. Lorsqu'elle s'annule, l'équation (1) devient :

$$\tan \Psi e^{i\delta} = \tan A_0 e^{i(2P_0 + \frac{\pi}{2})} \quad (2)$$

lorsque l'angle de rotation imposé au compensateur vaut $-\frac{\pi}{2}$ et que les angles respectivement du polariseur et de l'analyseur valent P_0 et A_0 à l'extinction. La même équation est vérifiée pour le couple $(P_0 + \frac{\pi}{2}, \pi - A_0)$.

Par conséquent, la recherche de l'annulation de l'intensité sur le détecteur permet d'atteindre les 2 couples (P_0, A_0) et (P'_0, A'_0) ; si la mesure est bonne, on doit avoir $(P'_0, A'_0) = (P_0 + \frac{\pi}{2}, \pi - A_0)$, aux incertitudes expérimentales près. À partir des deux équations qu'on déduit de (2), on obtient finalement la valeur des deux inconnues, les angles ellipsométriques Δ et Ψ .

En pratique, la recherche du minimum est semi-manuelle : les positions de l'analyseur et du polariseur sont pilotées via le logiciel d'acquisition de données « Multi » fourni par le fabricant, mais l'expérimentateur doit d'abord intervenir pour localiser grossièrement la zone d'extinction du signal sur le détecteur.

c. Principe d'obtention des épaisseurs et des indices de réfraction

Avec un ellipsomètre laser dans lequel la source est monochromatique, les mesures des angles ellipsométriques Δ et Ψ ne peuvent s'effectuer qu'à une seule longueur d'onde. Une mesure à une seule longueur d'onde et un seul angle d'incidence fournit donc deux données. C'est à partir de celles-ci que les caractéristiques du film étudié peuvent être déterminées.

Ces deux données permettent donc le calcul de deux, mais deux seulement, valeurs caractéristiques du film étudié : la partie réelle n et la partie complexe k de l'indice de réfraction complexe $\underline{n} = n + ik$ d'une couche d'épaisseur connue du film étudié ou l'indice réel n et l'épaisseur e d'une couche du film d'indice k connu.

Étude d'un échantillon massif

Supposons, dans un premier temps, que l'échantillon étudié soit « massif », sans aucune couche superficielle différente du cœur du matériau et sans aucune rugosité (qui doit être traitée comme une couche à part, formée d'un mélange d'air et du matériau de l'échantillon). À partir des équations (42), (43) et (46), il vient :

$$\frac{n_1}{n_0} = \sin \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \tan^2 \Phi_0} \quad (3)$$

Autrement dit, dans ce cas idéal, les deux données Δ et Ψ permettent d'obtenir l'indice complexe du matériau de l'échantillon.

Étude d'un film multicouche

Si l'échantillon étudié est maintenant un film composé de N couches, chacune étant caractérisée par une épaisseur e_i et un indice de réfraction \underline{n}_i , on a $3N$ inconnues (pour chaque indice de réfraction, et sa partie réelle et sa partie imaginaire sont inconnues) auxquelles il faut encore ajouter l'indice complexe du substrat considéré d'épaisseur infinie sur lequel est déposé le film. On aboutit donc à $3N+2$ inconnues : elles ne seront pas déterminables toutes en même temps. Il faut donc connaître (ou poser) la valeur de $3N$ d'entre elles pour pouvoir obtenir les deux seules calculables.

L'obtention de celles-ci à partir des angles ellipsométriques a été réalisée à l'aide du logiciel « Elli » fourni par le fabricant de l'ellipsomètre Multiskop utilisé.

Pour ce faire, l'utilisateur commence par construire un modèle du film étudié contenant les $3N$ valeurs connues ou posées. Comme la résolution analytique ne permet pas d'obtenir les deux inconnues I_1 et I_2 (indices, épaisseurs) recherchées à partir des deux angles ellipsométriques mesurés, le logiciel en réalise une évaluation numérique. L'utilisateur donne les intervalles dans lesquels il suppose que se trouvent I_1 et I_2 et le logiciel balaye ces intervalles en y calculant les angles ellipsométriques théoriques $\Delta_{théo}$ et $\Psi_{théo}$ obtenus à partir des relations de Fresnel pour chaque couple (I_1, I_2) . Finalement, c'est le couple (I_1, I_2) pour lequel les valeurs $\Delta_{théo}$ et $\Psi_{théo}$ s'approchent le plus des valeurs Δ et Ψ mesurées qui est celui retenu par le logiciel.

Autrement dit, la recherche des inconnues suppose une intervention non négligeable de la part de l'utilisateur : c'est bien ce dernier qui conditionne la recherche des solutions et qui doit donc connaître le plus complètement possible les films qu'il étudie. L'utilisateur se doit de plus d'être vigilant. En effet, il existe une périodicité des solutions (I_1, I_2) : plusieurs couples (I_1, I_2) mènent aux mêmes valeurs calculées pour $\Delta_{théo}$ et $\Psi_{théo}$ (Figure 15). C'est là encore à l'utilisateur d'être vigilant sur la signification physique des résultats obtenus.

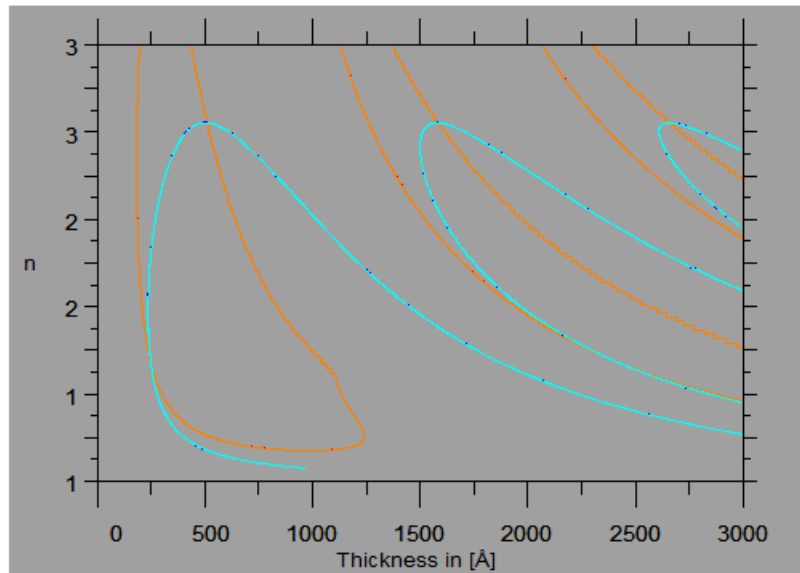


Figure 15. Périodicité des racines trouvées par le logiciel Elli : exemple sur un film pour lequel l'indice réel n et l'épaisseur d'une couche sont recherchés. Les solutions numériques se situent aux intersections des courbes bleue et orange : on voit qu'il peut en exister plusieurs et c'est l'utilisateur qui doit déterminer la solution qui pour lui a une signification physique (ici par exemple, un indice de 3 n'a pas de signification).

2. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS ; OCCURRENCE D'UTILISATION

L'ellipsométrie est une méthode non destructive et de très grande sensibilité. Sa sensibilité provient du fait que l'onde réfléchie, issue d'interférences entre les différents rayonnements réfléchis et réfractés au sein de l'échantillon (cf. Annexe 1 B.3, Figure 150), est analysée du point de vue de sa phase et non pas simplement de son intensité. La méthode est de plus robuste, puisque ce sont des rapports d'intensité et non pas des intensités qui sont mesurées :

ceci pallie les éventuelles fluctuations relatives à la source laser utilisée. Enfin, cette méthode est assez rapide.

Toutefois, les mesures ne sont pas totalement automatisables, l'expérimentateur est donc indispensable. Ensuite, comme indiqué plus haut, l'obtention des inconnues recherchées à partir des angles ellipsométriques doit se faire avec précaution, au niveau du modèle de film choisi mais également ensuite lors de la recherche des racines, puisque plusieurs peuvent être trouvées par le logiciel. Pour cette raison, l'utilisation de techniques complémentaires pour déterminer les grandeurs recherchées est conseillée : elles permettent de confirmer les valeurs trouvées et partant, les hypothèses faites par l'expérimentateur. C'est ce qui a été fait en mesurant de façon indépendante l'épaisseur de certains films par microscopie à force atomique (cf.I.F). De plus, la résolution étant numérique, la recherche de deux racines n'est tout simplement parfois pas possible. Dans ce cas, il est nécessaire de simplifier la tâche et au lieu de rechercher, par exemple, simultanément l'épaisseur et l'indice réel d'une couche, il faut se contenter de rechercher son épaisseur. Par ailleurs, la source laser d'un ellipsomètre possède une largeur de spot bien définie : autrement dit, les caractéristiques déterminées pour les dépôts étudiés sont, en fait, des caractéristiques moyennes, mesurées sur des disques d'environ 600 μm de diamètre dans notre cas. Pour obtenir une description de ces dépôts à l'échelle du micromètre, d'autres techniques doivent être utilisées : ce que l'ellipsométrie « voit » comme un film peut en réalité n'être qu'une succession de gros agrégats disjoints. Enfin, si le matériau étudié absorbe à la longueur d'onde du laser utilisé, 532 nm dans notre cas, le rayon réfléchi devient de trop faible intensité pour permettre la détermination des angles ellipsométriques, celle-ci se faisant par recherche d'un minimum d'intensité sur le détecteur. Une autre méthode d'étude du matériau doit alors être employée. Dans notre cas, certains films étudiés étant assez fortement absorbants à 532 nm, ils ont dû être étudiés par spectroscopie UV-visible-NIR.

En conclusion, l'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer les épaisseurs – et parfois également les indices réels – de films. Ceci a en particulier été fait pour suivre la croissance de films lors de leur construction « couche-par-couche ». Cependant, l'ellipsométrie a toujours été utilisée conjointement avec la microscopie à force atomique pour confirmer que les dépôts étudiés étaient bien des films, et également pour confirmer les valeurs trouvées pour les épaisseurs.

3. EN PRATIQUE

Nos mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence de 70° par rapport à la normale à l'échantillon. Dans tous les cas (sauf mention contraire dans le texte), chaque résultat d'épaisseur ou d'indice réel est issu de la moyenne des résultats obtenus à partir de six mesurages, réalisés en différents points de l'échantillon étudié. Les modèles de films utilisés pour calculer ces valeurs seront donnés dans le texte au fur et à mesure de la description des résultats obtenus.

C. MICROGRAVIMÉTRIE À BALANCE DE QUARTZ

La microgravimétrie à balance de quartz est une technique permettant de déduire la masse d'un dépôt très fin (inférieur au micromètre) sur une surface. Elle utilise une microbalance à cristal de quartz (*Quartz Crystal Microbalance* ie QCM). Elle est basée sur la variation de la fréquence de résonance de cisaillement en épaisseur d'un cristal de quartz lorsqu'il est recouvert d'un dépôt de nature et d'épaisseur données.

Cette technique a été utilisée pour suivre la construction de nanofilms de polyelectrolytes ou de complexes de polyelectrolytes en milieu confiné.

La description détaillée du principe physique sur lequel repose cette technique est donnée en annexe (cf. Annexe 1 C). Les équations fondamentales pour cette technique y sont également données.

1. APPAREIL UTILISÉ

L'appareil de QCM-D (*Quartz Crystal Microbalance with Dissipation-monitoring*) utilisé pour cette étude est le QCM-E4 (Q-Sense, Västra Frölunda, Suède), disponible à l'ICS. Il est piloté par le logiciel Qsoft401 (v. 2.0.1.288), qui permet l'acquisition ainsi que l'exploitation des résultats.

Pour les études décrites dans ce manuscrit, des lames de quartz entourées d'électrodes en or ont été utilisées (Figure 16).



Figure 16. Lames de quartz recouvertes d'électrodes en or.

Lors d'une manipulation, une lame propre est placée dans un support adéquat, inséré dans un boîtier fermé et étanche. L'entrée de ce boîtier est reliée au récipient contenant la solution dans laquelle on veut immerger la face supérieure du cristal, sa sortie étant reliée à une pompe péristaltique ; le tout est placé dans une enceinte thermostatée à 25 °C (Figure 17).

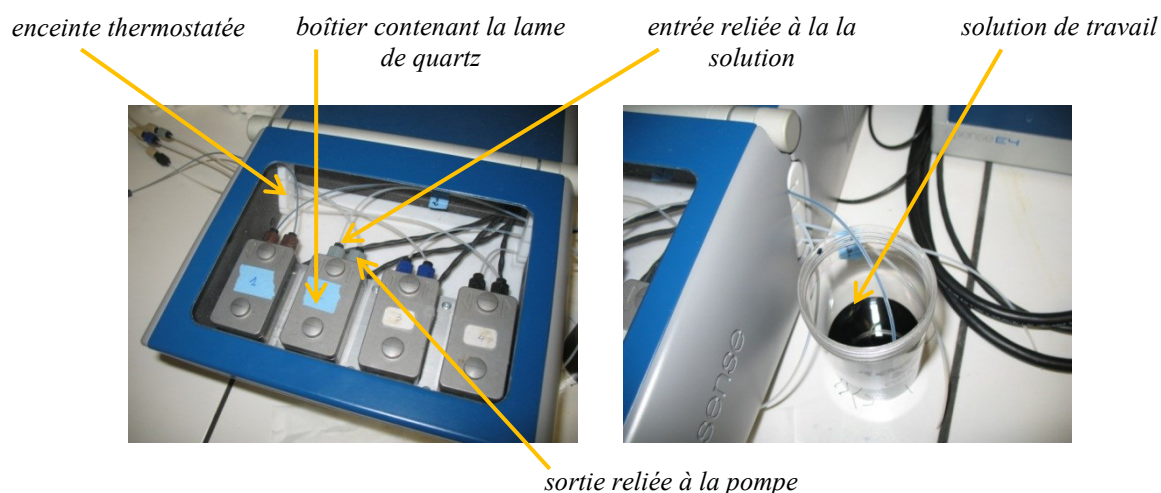


Figure 17. Circuit des fluides de part et d'autre du boîtier contenant la lame de QCM.

À l'aide de cet appareil, la fréquence de résonance de l'oscillateur ainsi que des troisièmes, cinquièmes et septièmes harmoniques (respectivement voisines de 5, 15, 25 et 35 MHz) de

l'oscillateur ont été mesurées. De plus, les facteurs de dissipation D_N de chaque harmonique ont été calculés en temps réel par le logiciel.

D. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE UV-VISIBLE-NIR

La spectrométrie d'absorption moléculaire UV-visible-proche infrarouge, en abrégé UV-vis-NIR (*Near InfraRed*) a été utilisée pour suivre la construction « couche-par-couche » de films multicouches de polyélectrolytes et également pour caractériser la présence d'espèces absorbantes, soit dans ces films, soit dans divers milieux de synthèse.

La description du principe physique sur lequel repose cette technique est donnée en annexe (cf. Annexe 1 D). Les équations fondamentales pour cette technique y sont également données.

1. APPAREILS UTILISÉS

a. Spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge⁸⁶

Le spectrophotomètre utilisé a été le Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA).

Il s'agit d'un spectrophotomètre double-faisceau permettant de balayer un domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet au proche infrarouge, de 190 à 3300 nm. Il est muni d'une source ultraviolette au deutérium, d'une source visible-proche infrarouge tungstène-halogène, d'un monochromateur à réseau pour l'UV-visible et d'un autre pour le proche infrarouge, d'un photomultiplicateur comme détecteur UV-visible et d'un détecteur au sulfure de plomb PbS pour le proche infrarouge.

b. Spectrophotomètre UV-visible⁸⁷

Le Lambda 750 de Perkin-Elmer ayant connu de très nombreuses pannes, il a fallu parfois se tourner vers un autre spectrophotomètre, l'Evolution 220 (Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France).

Le seul inconvénient de cet appareil est que son domaine spectral est plus limité puisqu'il ne permet que des analyses dans l'ultraviolet et le visible, de 190 à 1100 nm.

Il s'agit également d'un spectrophotomètre double faisceau dont la source est une lampe à arc au xénon et le détecteur un ensemble de deux photodiodes au silicium.

2. EN PRATIQUE

Dans le cas de l'étude de films, pour éviter tout biais dû à la reproductibilité des supports (pas tous conçus pour faire de la spectrophotométrie et d'épaisseur donc non forcément calibrée), le zéro a toujours été fait sur le substrat utilisé ensuite pour déposer le film. Autrement dit, même lorsque le spectrophotomètre était double-faisceau, les mesures ont été réalisées sur un seul faisceau par référence à l'air. Les absorbances ont ensuite été calculées à partir des intensités d'absorption, par différence.

Dans le cas de solutions, les mesures ont, par contre, été réalisées en prenant comme zéro une cuve de référence remplie du solvant idoine différente de la cuve de mesure mais issue du même lot. Les cuves spectrophotométriques sont, en effet, suffisamment calibrées du point de vue de l'épaisseur de leurs parois et de la distance entre celles-ci pour que les erreurs alors commises soient négligeables.

E. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE INFRAROUGE-ATR

La spectrométrie d'absorption infrarouge a été utilisée pour caractériser les espèces absorbantes dans des films déposés sur divers substrats.

La description du principe physique sur lequel repose l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau est donnée en annexe (cf. Annexe 1 E).

1. APPAREIL UTILISÉ⁸⁸⁻⁹⁰

Le spectromètre d'absorption infrarouge utilisé est l'IFS 66/S (Bruker Optik, Billerica, MA, USA). Il s'agit d'un spectromètre de type FT-IR et qui a principalement été utilisé en mode ATR.

a. Un spectromètre de type FT-IR

L'IFS 66/S est un spectromètre à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometer* FT-IR), c'est-à-dire que la source envoie en une seule fois sur l'échantillon l'ensemble des ondes monochromatiques du domaine spectral exploré : la technique est multiplexe.

Dans cet appareil, une source « global » (abréviation de l'anglais *glowing bar*) constituée d'un bâtonnet de carbure de silicium SiC chauffé à haute température produit un rayonnement infrarouge polychromatique s'étendant de 370 à 7500 cm^{-1} . Celui-ci traverse ensuite un interféromètre de Michelson (Figure 18) à séparatrice en germanium Ge sur bromure de potassium KBr (domaine d'utilisation de 300 à 5000 cm^{-1} pour ce type de séparatrice).

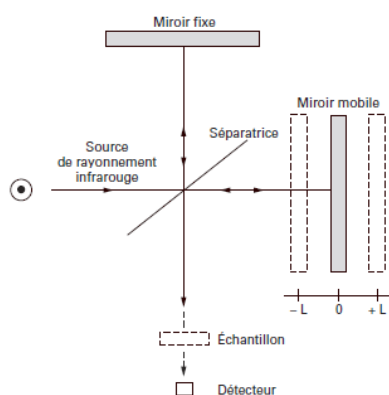


Figure 18. Spectromètre à transformée de Fourier : principe de l'interféromètre.⁸⁹

Au niveau de la séparatrice, une partie du rayonnement est réfléchi vers un miroir fixe, l'autre est transmise vers un miroir mobile. Chaque faisceau est ensuite réfléchi sur son miroir respectif puis dédoublé à nouveau au niveau de la séparatrice en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. Les deux faisceaux issus de l'interféromètre, finalement de même amplitude, possèdent entre eux une différence de marche δ qui dépend de la position du miroir mobile et qui conditionne leur interférence. Le signal d'interférence est récupéré au niveau du détecteur (photodétecteur MCT *Mercury Cadmium Telluride* ie tellure de mercure cadmium). La courbe de l'intensité du signal en fonction de la position du miroir mobile constitue l'interférogramme $I_0 = f(\delta)$ du « zéro ». Le spectre infrarouge correspondant ($I_0 = g(\bar{\nu})$) s'en déduit par transformation de Fourier. On réitère ensuite l'expérience en interposant l'échantillon étudié entre l'interféromètre et le détecteur : l'interférogramme

change ($I = f(\delta)$) et après transformation de Fourier, on obtient le spectre brut de l'échantillon ($I = g(\bar{\nu})$). Le rapport des deux signaux, calculé pour chaque nombre d'onde, permet finalement d'obtenir le spectre de l'échantillon étudié ($T = h(\bar{\nu})$). Au final, le spectromètre utilisé permet l'analyse entre 600 et 4000 cm^{-1} .

b. Utilisation en mode ATR

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur l'IFS 66/S non pas en mode classique de transmission mais en mode ATR (*Attenuated Total Reflection* ie réflexion totale atténuée) : ce mode de spectroscopie en réflexion permet, en effet, l'étude d'échantillons non transparents, comme des films déposés sur des wafers de silicium ou des substrats de PDMS.

Dans le mode ATR, le rayonnement issu de la source n'est pas directement envoyé sur l'échantillon mais sur un cristal très réfringent ($n > 2,4$) sur lequel l'échantillon est plaqué avec un bon contact optique (Figure 19).

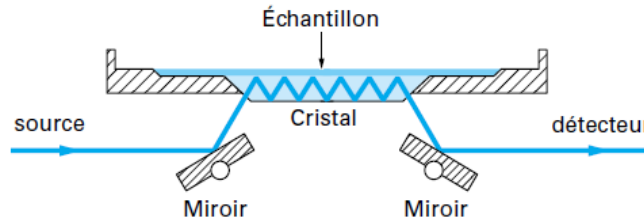


Figure 19. Principe du mode ATR (*Attenuated Total Reflection*).⁸⁸

L'angle d'incidence θ du rayonnement est supérieur à l'angle minimal critique θ_c ($\sin \theta_c = \frac{n_{ech}}{n_{crist}}$, n_{crist} et n_{ech} étant respectivement l'indice de réfraction réel du cristal et de l'échantillon) pour lequel la réflexion sur le dioptré cristal-échantillon est totale : dans ce cas, le rayonnement source est quasi intégralement réfléchi. Plus précisément, au niveau du dioptré, chaque onde monochromatique de longueur d'onde λ de ce rayonnement se divise en une onde réfléchie et en une onde réfractée, dite évanescence, se propageant parallèlement au dioptré dans le plan d'incidence. Cette onde réfractée est qualifiée d'évanescence car son amplitude $E_{t\,év,\lambda}$ décroît exponentiellement au fur et à mesure qu'elle s'éloigne du dioptré, dans la direction normale à celui-ci (notée Oz, l'origine O étant sur le dioptré) selon :

$$E_{t\,év,\lambda} = E_{t\,év,\lambda_0} e^{-\frac{z}{\ell_{p,\lambda}}} \quad (4)$$

où $E_{t\,év,0}$ représente l'amplitude de l'onde évanescence au niveau du dioptré, z la coordonnée selon (Oz) et $\ell_{p,\lambda}$ une longueur appelée profondeur de pénétration, longueur caractéristique du phénomène d'évanescence.

L'expression de la profondeur de pénétration est la suivante :

$$\ell_{p,\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_{crist}^2 \sin^2 \theta - n_{ech}^2}} \quad (5)$$

Lorsque l'échantillon absorbe à la longueur d'onde λ , l'onde évanescence subit cette absorption et l'intensité de l'onde réfléchie s'en trouve diminuée. L'intensité globale du rayonnement émis par la source est ainsi atténuée lors de la réflexion totale suite à son

absorption partielle dans l'échantillon d'où le nom *Attenuated Total Reflection* donné à ce mode d'analyse.

La particularité du mode ATR est que l'onde évanescente peut être considérée comme nulle à une distance de cinq fois la profondeur de pénétration (à cette distance, 99 % du rayonnement a été absorbé). Autrement dit, l'absorption dans l'échantillon n'est mesurée que sur cette distance.

Comme la profondeur de pénétration dépend de la longueur d'onde, la technique n'est pas quantitative. En effet, on ne peut déduire à l'aide de la loi de Beer-Lambert (cf Annexe 1 D) le rapport des concentrations de deux espèces E_1 et E_2 à partir du rapport de leurs absorbances respectives à une longueur d'onde λ_1 et à une longueur d'onde λ_2 . En effet, les deux absorbances correspondent non seulement à deux coefficients d'extinction molaire ε_1 et ε_2 différents mais également à deux trajets optiques, dans l'échantillon, de longueurs ℓ_1 et ℓ_2 différentes et inconnues. Une deuxième raison qui rend la technique non quantitative est que le trajet optique dans l'échantillon d'un rayonnement de longueur d'onde donnée dépend de la qualité, non parfaitement reproductible, du contact optique entre le cristal et l'échantillon.

Dans le cas où l'échantillon absorbe beaucoup, une seule réflexion suffit à conférer à l'analyse une sensibilité suffisante. Dans le cas contraire, des dispositifs dans lesquels plusieurs réflexions successives ont lieu à l'interface cristal-échantillon peuvent être utilisés (Figure 19) : le signal résulte alors de la superposition des multiples absorptions et la sensibilité de la méthode s'en trouve améliorée.

2. EN PRATIQUE

Deux accessoires ATR monoréflexion ont été utilisés : l'un contient un cristal de diamant, l'autre un cristal de germanium. Dans les deux cas, l'angle d'incidence est fixe et vaut 45° . Le choix entre les deux accessoires résulte d'un compromis entre plusieurs critères.

Tout d'abord, le contact optique entre le cristal et l'échantillon dépend de la rugosité du film (a priori négligeable dans les cas étudiés ici) mais aussi de la rigidité du film. Pour l'améliorer, il peut être avantageux d'utiliser le diamant, plus dur et donc moins fragile, sur lequel une pression est alors appliquée.

Par contre, le diamant absorbe dans le domaine des nombres d'ondes compris entre 1600 et 2500 cm^{-1} .⁹¹ S'il s'agit d'un domaine d'intérêt, il faut alors travailler avec un cristal de germanium, qui n'absorbe pas dans cette zone.

Enfin, la profondeur de pénétration dépendant de l'indice de réfraction réel du cristal d'après (5), l'utilisation du cristal de germanium d'indice plus élevé ($4,0063$ à 807 cm^{-1})⁹² que celui du diamant ($2,3765$ à 1000 cm^{-1})⁹² est à privilégier lorsque l'on souhaite des profondeurs de pénétration faibles. Ceci est par exemple le cas lorsqu'on veut étudier un film mince déposé sur un substrat absorbant.

Les profondeurs de pénétration, calculées d'après (5) dans un échantillon d'indice de réfraction réel d'environ 1,5 et pour un rayonnement incident d'angle d'incidence $\theta = 45^\circ$ sont données dans le Tableau 1 pour trois longueurs d'ondes et les deux cristaux utilisés. Les longueurs d'ondes ont été choisies à peu près au milieu et aux deux extrémités du domaine spectral étudié (dans la limite imposée par les valeurs disponibles dans la source documentaire utilisée).

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Profondeur de pénétration (μm)	
	Diamant	Germanium
450	4,7 (n = 2,374)	1,5 (n = 4,00)
1600	1,3 (n = 2,378)	0,4 (n = 4,01)
4000	0,5 (n = 2,380)	0,2 (n = 4,07)

Tableau 1. Profondeur de pénétration en micromètres d'une onde évanescente à 45° dans un échantillon de polymère d'indice de réfraction réel de 1,5.
Les indices des cristaux sont issus de la référence ⁹².

Ces valeurs permettent d'interpréter les expériences menées. Lorsque des films minces (épaisseur inférieure à 100 nm) « d'EDOT plasma » (indice de l'EDOT pur : 1,5765) déposés sur des wafer de silicium sont analysés, ils sont totalement traversés par l'ensemble du rayonnement infrarouge. L'absorption est due à « l'EDOT plasma » et c'est la même que celle obtenue en mode transmission. Lorsque les films sont déposés sur du PDMS, l'absorption contient la contribution du dépôt, entièrement traversé par le rayonnement, mais également une contribution due au PDMS. Cette dernière ne peut être éliminée en prenant le PDMS seul comme référence puisque le trajet optique d'un rayonnement d'une longueur d'onde donnée ne se fera pas sur la même distance que dans l'échantillon recouvert d'un dépôt.

F. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

La microscopie à force atomique (*atomic force microscopy* AFM) est, avec l'ellipsométrie laser, l'une des deux méthodes de mesure utilisées pour déterminer les épaisseurs des films déposés sur différents substrats. Cette technique a également été utilisée pour caractériser la morphologie de surface (aspect, rugosité) de ces films maintenus sous elongation uniaxiale ou non.

Dans cette méthode, la mesure de la force d'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon étudié permet d'en déduire des informations topographiques et mécaniques sur cette surface.

La description du principe physique sur lequel repose cette technique est donnée en annexe (cf. Annexe 1 F).

1. AFM « CLASSIQUES » UTILISÉS

a. Appareils IS2M

Le microscope Dimension 3000 et son contrôleur Nanoscope IIIa (Digital Instruments Santa Barbara, USA) ainsi que le microscope Multimode AFM-2 et son contrôleur Nanoscope IV (Digital Instruments, Santa Barbara, USA) ont été utilisés.

L'avantage du Dimension 3000 est qu'il permet d'analyser des échantillons de grande taille, éventuellement montés sur un dispositif d'elongation uniaxiale : la place libre sous le levier le permet. De plus, les échantillons peuvent être changés sans toucher au levier : ceci fait gagner un précieux temps de réglage (alignement caméra, alignement laser). L'inconvénient de cet appareil est que l'approche de l'échantillon près de la pointe est semi-manuelle : il faut être suffisamment près de la pointe avant que l'approche finale ne puisse être réalisée par l'appareil. Il faut donc être très vigilant de manière à ne pas faire s'écraser l'échantillon sur la pointe, ce qui l'endommage irrémédiablement.

Le Multimode AFM-2 automatise entièrement cette approche, ce qui constitue un avantage pour la préservation de la pointe. Cet appareil ne permet, par contre, que d'étudier de très petits échantillons (0,5 cm × 0,5 cm environ) et de plus, les alignements préliminaires doivent être refaits après chaque changement d'échantillon. Enfin, les études à grande échelle (10 µm × 10 µm par exemple, utilisée pour des mesures d'épaisseur sur des rayures) ne peuvent être réalisées qu'avec le dispositif piézoélectrique adapté, mais celui-ci offre alors une trop faible résolution pour des échelles plus faibles. Il faut alors en changer pour avoir une meilleure résolution sur des surfaces balayées plus faibles (jusqu'à 1 µm × 1 µm). Des leviers en silicium Arrow NC (Nanoworld, Neuchâtel, Suisse) (Figure 20) ont été utilisés sur ces deux appareils (constante de raideur $k = 42$ N/m ; fréquence de résonance 285 kHz). Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe est annoncé par le fabricant comme étant inférieur à 10 nm.

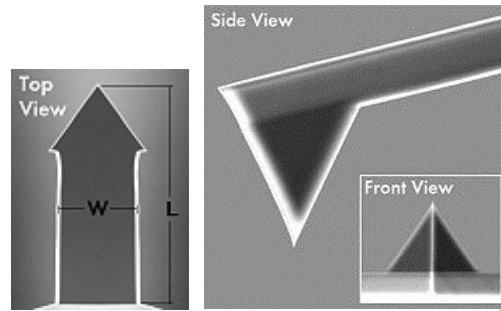


Figure 20. Levier et pointe Arrow NC.⁹³

Les acquisitions ont été faites à l'air en mode *tapping* avec des fréquences de balayage comprises entre 1 et 4 Hz et une résolution d'image de 512×512 pixels.

Les données obtenues ont été traitées à l'aide des logiciels Nanoscope 6.13r1 (Digital Instruments, Veeco), Nanoscope Analysis 1.40 (Bruker corporation) et WSxM 3.0 (Nanotec Electronica S.L.)⁹⁴ afin d'obtenir la topographie de surface et la rugosité quadratique R_q des échantillons étudiés ainsi que l'épaisseur des films déposés sur divers substrats. La rugosité quadratique (*rms roughness*) est définie par :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (6)$$

La topographie de surface est obtenue à l'aide d'images de hauteur et de phase, obtenues la plupart du temps dans des conditions de « *soft tapping* » (grande amplitude de consigne).

La rugosité quadratique R_q a été calculée à l'aide du logiciel Nanoscope à partir d'images hauteur (1 µm×1 µm) après un aplatissement (*plane fit*) automatique et un aplatissement (*flattening*) manuel au troisième ordre, ces traitements permettant d'éliminer les artefacts d'inclinaison et de gauchissement global de l'échantillon.

Pour mesurer l'épaisseur de films, les échantillons ont été rayés à l'aide d'une pointe en plastique de micropipette. Ceci permet d'éliminer le film de polyélectrolyte sans rayer le substrat en verre ou en silicium sous-jacent. L'épaisseur du film de polyélectrolyte a été déterminée à l'aide de l'outil « section » du logiciel Nanoscope appliqué à des images de hauteur. Chaque valeur d'épaisseur résulte de cinq mesurages différents sur une rayure donnée de l'échantillon.

b. Appareil INSERM

Le microscope Multimode AFM-1 et son contrôleur Nanoscope IV (Digital Instruments, Santa Barbara, USA) de l'unité UMR1121 de l'INSERM a également été utilisé.

Des leviers en nitrure de silicium Si_3N_4 de type MSCT (Bruker, Nano Surfaces Division, Santa Barbara, USA) ont été utilisés sur cet appareil (constante de raideur $k = 0,01 \text{ N/m}$; fréquence de résonance 7 kHz). Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe annoncé par le fabricant est de 10 nm.

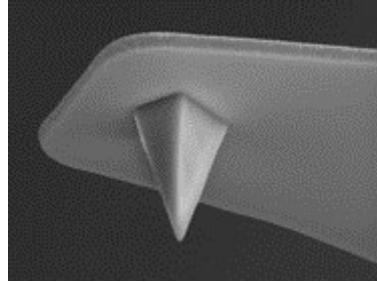


Figure 21. Levier et pointe MSCT.⁹⁵

Les acquisitions ont été faites à l'air en mode contact avec des fréquences de balayage comprises entre 1 et 3 Hz et une résolution d'image de 512×512 pixels. Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis 1.40 (Bruker corporation).

2. AFM « FAST SCAN » UTILISÉ

a. Appareil

Les mesures de conduction sous élongation uniaxiale ont été réalisées sur le Dimension 4000 Fast Scan (Bruker Nano Surfaces Division, Santa Barbara, USA), disponible au LEM de Nancy.

Des leviers MSCT identiques à ceux utilisés sur l'appareil classique INSERM ont été utilisés (cf. I.F.1.b). Des leviers en nitrure de silicium Si_3N_4 FastScan-C (Bruker Nano Surfaces Division, Santa Barbara, USA) ont également été utilisés sur cet appareil (constante de raideur $k = 1,5 \text{ N/m}$; fréquence de résonance 250 kHz). Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe annoncé par le fabricant est de 5 nm.

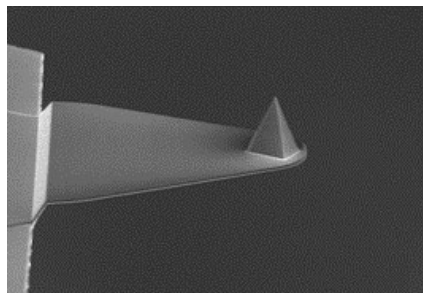


Figure 22. Levier et pointe Fastscan C.⁹⁶

Les acquisitions ont été faites à l'air soit en mode contact, soit en mode force avec des fréquences de balayage comprises entre 1 et 3 Hz et une résolution d'image de 512×512 pixels. Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel Nanoscope Analysis 1.40 (Bruker corporation).

b. En pratique

Le cas échéant, un étalonnage initial de la constante de raideur k des pointes utilisées permet le calcul des différentes grandeurs à imager (cf. Annexe 1.F) à partir des courbes de force enregistrées.

G. CONDUCTIMÉTRIE DE FILMS MINCES

Les matériaux élaborés au cours de cette thèse sont formés de films minces de conducteurs déposés sur un substrat isolant. Afin de caractériser le comportement électrique de ces films, leur conductivité et/ou leur résistance carrée ont été déterminées (cf. Annexe 1 G pour un rappel sur ces grandeurs physiques).

Plusieurs méthodes de mesure permettent d'atteindre la valeur de la conductivité d'un matériau. Elles consistent généralement à mesurer la résistance électrique d'un volume donné de celui-ci. C'est l'ordre de grandeur de la valeur de cette résistance qui peut déterminer le choix de la méthode à utiliser⁹⁷, mais également, dans notre cas, un certain nombre de considérations pratiques.

Pour ces diverses raisons, plusieurs méthodes de mesure de conductivité ou tout au moins de résistances ont été utilisées dans ce travail de thèse :

- utilisation d'un multimètre en position ohmmètre;
- méthodes des quatre pointes, en carré ou alignées.

1. MULTIMÈTRE EN POSITION OHMMÈTRE⁹⁷

a. Principe d'obtention d'une résistance

Le multimètre utilisé en position ohmmètre fait circuler un courant de très faible intensité I_{AB} entre ses deux électrodes de mesure A et B entre lesquelles est placé l'échantillon étudié. Il mesure alors la différence de potentiel $U_{AB} = V_A - V_B = \Delta V$ qui en découle. La valeur directement affichée sur son écran est déduite de la valeur de la résistance par simple application de la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U_{AB}}{I_{AB}} \quad (7)$$

b. Avantages et inconvénients

Un multimètre utilisé en position ohmmètre permet de correctement mesurer des résistances généralement comprises entre quelques ohms à $10^8 \Omega$. La méthode est très rapide et très simple pour déterminer la résistance d'un échantillon du matériau étudié placé entre les deux électrodes de mesure.

Lorsque l'échantillon est sous forme de film mince, cette méthode ne permet néanmoins pas d'en déduire la conductivité du matériau. En effet, sauf à déposer sur le film à étudier un dispositif d'électrodes de surface parfaitement connue et de contact avec l'échantillon parfaitement uniforme, les dimensions de la portion d'échantillon réellement testée ne sont, en général, pas connues, les surfaces de contact électrodes-échantillon ne l'étant pas. Et donc, même en contrôlant l'écart entre les deux électrodes posées sur le film, cette méthode ne permet qu'une comparaison assez grossière des résistances de deux volumes plus ou moins identiques d'échantillons (bien sûr, à la condition supplémentaire qu'ils soient de même épaisseur).

De plus, dans cette méthode à deux électrodes, la résistance mesurée n'est pas uniquement celle de du film étudié. En effet, lorsqu'il n'y a que deux électrodes (ou pointes) (Figure 23 a), la différence de potentiel ΔV mesurée est en réalité la somme de la différence de potentiel due aux chutes ohmiques dans les deux portions de cordons de connexion $\Delta V_{\text{connexion1}} + \Delta V_{\text{connexion2}}$, dans les deux contacts pointe-échantillon (modélisés par deux résistors) $\Delta V_{\text{contact1}} + \Delta V_{\text{contact2}}$ et dans le film lui-même ΔV_{film} . Ces termes peuvent prendre des valeurs non négligeables et ce, d'autant plus que l'intensité I imposée est importante. Autrement dit, à la résistance du film s'ajoutent en réalité des résistances de connexion et des résistances de contact. Cet inconvénient est minimisé en utilisant des méthodes à quatre points (cf. I.G.2) puisque dans ce cas, la différence de potentiel est mesurée entre des points qui ne sont pas traversés par le courant d'intensité imposée I (mais seulement par un courant d'intensité d'autant plus faible que la résistance interne du voltmètre est importante).

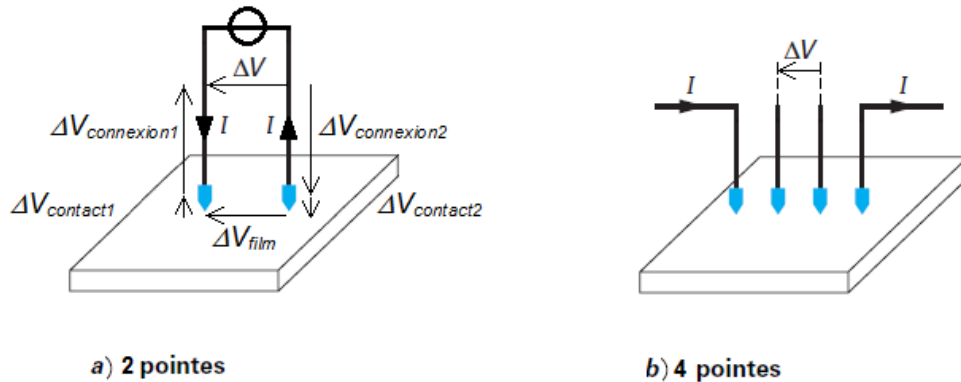


Figure 23. Conductimétrie par la méthode : a) à deux pointes ; b) à quatre pointes.

c. Occurrence d'utilisation

Cette méthode est un peu grossière pour des films minces, même pour de simples comparaisons de leurs résistances. Elle n'a donc été utilisée que lors de nos études exploratoires de synthèse de nouveaux matériaux et ce, seulement lorsque l'appareil RChék de mesure de résistances carrées était indisponible.

Par ailleurs, pour diminuer les incertitudes, plusieurs mesurages (10 dans l'idéal) ont été réalisés sur un même échantillon afin de pouvoir les traiter statistiquement.

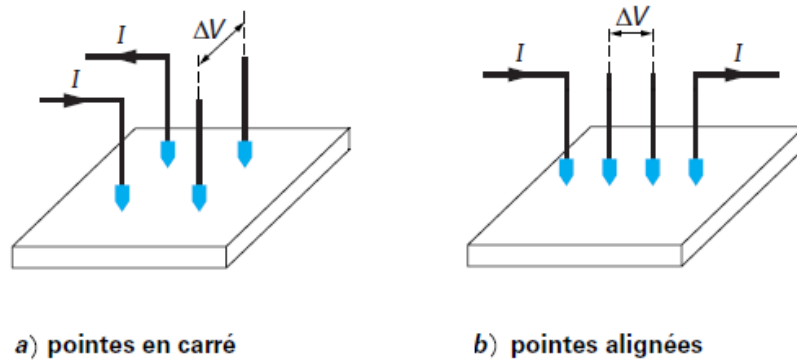
Dans ce cadre, la comparaison grossière mais rapide des valeurs obtenues pour deux échantillons différents a permis de faire émerger des échantillons de résistance particulièrement faible, et donc, meilleurs conducteurs que les autres.

Le non-contrôle par cette méthode des contacts électrodes-échantillons n'autorisant pas son utilisation pour des études plus fines, celles-ci ont été réalisées suivant d'autres méthodes : celles à quatre pointes.

2. MÉTHODES DE MESURE À QUATRE POINTES^{97,98}

Pour déterminer la conductivité de nos matériaux déposés sous forme de films minces sur des substrats isolants, les méthodes de pointes, évitant la nécessité de la détermination de toutes les dimensions du tube de courant étudié, sont les plus adaptées.

Sont décrites ici les méthodes des quatre points, qui sont celles qui ont été utilisées pour déterminer les conductivités à température ambiante et/ou à des températures plus élevées des échantillons construits. Ces deux méthodes utilisent des contacts réalisés par des pointes métalliques, d'où leur nom, disposées en carré ou alignées sur la surface de l'échantillon (Figure 24).



*Figure 24. Conductimétrie par la méthode à quatre pointes :
a) en carré ; b) alignées.⁹⁷*

Dans les deux cas, une différence de potentiel ΔV est déterminée entre deux pointes et l'intensité I d'un courant entre les deux autres. Le rapport de ces deux grandeurs permet d'atteindre la conductivité du matériau grâce à une loi qui dépend de la forme et de la dimension de l'échantillon d'une part, de la disposition et de la géométrie des pointes d'autre part.

L'intérêt majeur de ces méthodes est qu'elles permettent d'atteindre la valeur de conductivités sans nécessiter la connaissance complète de tous les paramètres géométriques d'un échantillon. Ceci était essentiel pour des films tels que les nôtres, déposés sur des substrats souvent non conventionnels comme des élastomères.

De plus, ces méthodes minimisent les résistances de contact et éliminent celles de connexion (Figure 23), puisque cette fois, la différence de potentiel ΔV n'est pas mesurée dans le circuit où circule le courant d'intensité I « importante ».

a. Méthode à quatre pointes en carré : loi de van der Pauw^{97,99-102}

a.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental des quatre pointes en carré qui a été utilisé est celui de l'Institut Franche-Comté Électronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Technologies (FEMTO-ST) de Besançon. Il a été élaboré par Nicolas Martin, directeur-adjoint du département Micro Nano Sciences et Systèmes (MN2S) de cet institut, en suivant les recommandations du National Institute of Standards and Technology (NIST) américain⁹⁹.

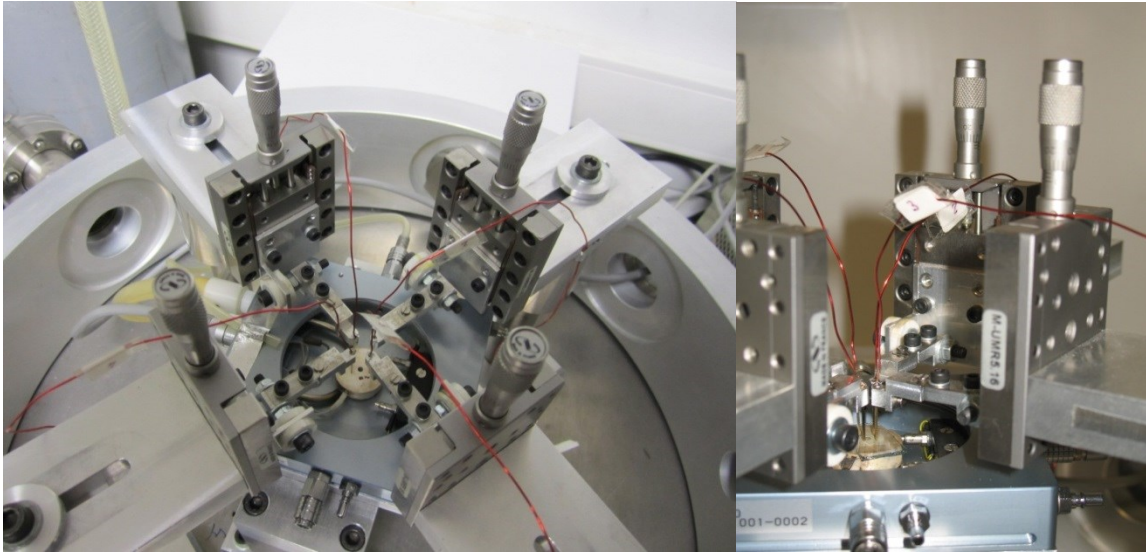


Figure 25. Dispositif de conductimétrie à quatre pointes en carré de l'Institut FEMTO-ST de Besançon.

À l'aide de ce dispositif, des films de matériaux conducteurs déposés sur un substrat isolant ont été étudiés.

Dans cette méthode, le film, *a priori* de forme quelconque, du matériau étudié est supposé homogène et simplement connexe, c'est-à-dire sans trous ou inclusions non-conductrices isolés. Ceci est en réalité sans doute en défaut dans nos films : lors de l'analyse de leur topologie de surface en microscopie à force atomique, la présence de loin en loin d'irrégularités micrométriques a en réalité été observée. Ces irrégularités sont inévitables mais aléatoirement distribuées. Il a donc simplement été considéré qu'elles étaient parties prenantes des films réalisés, impactant alors les résultats, mais de façon justifiée.

Le film étudié est de plus supposé mince c'est-à-dire de longueur L et de largeur ℓ bien supérieures à son épaisseur e , supposée constante (Figure 160). Ces dimensions étaient, par contre, bien vérifiées pour nos échantillons : les épaisseurs de film se situaient en-deçà du micromètre pour des dimensions latérales de l'ordre du centimètre. L'épaisseur des films pouvait la plupart du temps également être considérée comme constante.

Pour l'étude de ce film, quatre pointes y sont posées aux sommets d'un carré de côté D (Figure 26) ; dans l'idéal, ces pointes doivent se trouver à la périphérie du film. Le diamètre moyen d de contact pointe-échantillon doit être faible par rapport à la distance D entre deux pointes se trouvant sur un même côté du carré. Dans le cas du dispositif expérimental utilisé, le diamètre contact pointe-échantillon d a été estimé à $100\ \mu\text{m}$, avec des pointes situées aux sommets d'un carré de côté $D = 5\ \text{mm}$. Enfin, l'épaisseur e du film doit être faible devant la distance D entre deux pointes et les dimensions latérales de ce film doivent être grandes devant le diamètre d des contacts. Dans le cas du dispositif expérimental utilisé, ceci a été vérifiée puisque les épaisseurs de film n'ont jamais dépassé $40\ \mu\text{m}$ et les dimensions latérales des films ($13\ \text{mm} \times 27\ \text{mm}$) étaient bien supérieures au diamètre des contacts.

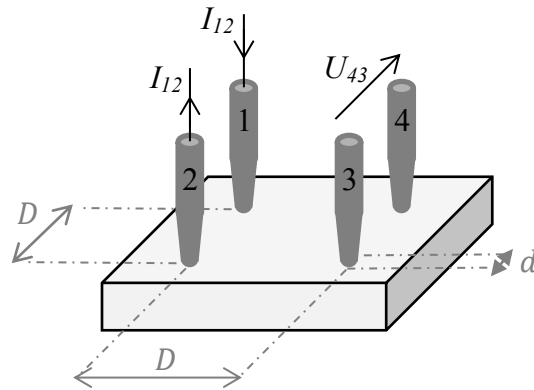


Figure 26. Conductimétrie à quatre pointes en carré : exemple d'une mesure de résistance R_a

Pour éviter tout effet thermoélectrique, les pointes doivent être réalisées dans un même matériau, du nickel recouvert d'une fine couche d'or dans notre cas. Le plaquage en or, chimiquement inerte vis-à-vis d'un très grand nombre de constituants, a été choisi pour minimiser les possibilités de réaction chimique entre la pointe et les échantillons. De surcroît, la très bonne conductivité de l'or permet de diminuer les résistances de contact pointe-échantillon.

Dans la méthode des quatre pointes en carré, plusieurs précautions sont prises pour améliorer la justesse des mesures :

- le diamètre des pointes doit être calibré : ceci est garanti par le fabricant des pointes utilisées (Cotélec, Courtabœuf, France) ;
- le diamètre du contact pointe-échantillon doit être le même partout : ceci est indirectement vérifié par le fait que R_a et R_b (cf. I.G.2.a.2 pour la définition) sont en réalité des valeurs moyennes de « résistances-miroir » dont la cohérence interne a été vérifiée (cf. infra) ;
- le contact pointe-échantillon doit être ohmique : la loi d'Ohm est vérifiée pour tous les contacts utilisés lors des mesures (cf. infra) ;
- la température autour du film et des quatre pointes doit être uniforme : ceci a été vérifié en étudiant la fusion de composés organiques sur une lame de verre posée sur le poste-chauffant (ce dernier a un diamètre de 25 mm) et en bon contact avec celui-ci. Pour des échantillons de 1 cm × 1 cm, l'homogénéité en température est assurée à ± 1 °C pour des températures inférieures à 200 °C (domaine de température dans lequel le travail de thèse a été réalisé) ;
- des effets photoconductifs et photovoltaïques doivent être évités : pour cette raison, le dispositif de mesure est placé dans une pièce sombre. Dans ce cas, les photo-courants, surtout significatifs avec les terres rares ou les matériaux photoluminescents, sont évités ;
- pour éviter toute variation de la conductivité du matériau testé, la température de l'échantillon ne doit pas varier suite à l'effet Joule s'exerçant dans le film parcouru par un courant lors du mesurage : ceci est réalisé en imposant dans l'échantillon une puissance maximale dissipée P_{\max} par effet Joule de 5 mW (cf. infra).

a.2. Principe d'obtention d'une résistance carrée

La méthode des quatre pointes en carré permet d'atteindre la valeur de la résistance carrée R_{\square} du film étudié à partir de la mesure de deux grandeurs homogènes à des résistances notées R_a et R_b .

Tout d'abord, un courant continu I_{12} est appliqué entre les pointes 1 et 2 (I_{12} signifiant que le courant mesuré est celui entrant par la pointe 1 et sortant par la pointe 2) et la différence de potentiel $U_{43} = V_4 - V_3$ apparaissant alors entre les pointes 4 et 3 ([Figure 26](#)) est alors mesurée. On en déduit R_a définie par :

$$R_a = \frac{U_{43}}{I_{12}} \quad (8)$$

Ainsi, si R_a est homogène à une résistance, elle ne correspond pas à la définition habituelle d'une telle grandeur, normalement mesurée sur un même tube de courant. Elle sera néanmoins appelée résistance, ainsi que l'a entériné l'usage.

De même, R_b est obtenue à partir des mesures de I_{23} et U_{14} selon :

$$R_b = \frac{U_{14}}{I_{23}} \quad (9)$$

Dans le cas général, R_{\square} est obtenu en résolvant numériquement par itérations successives l'équation de van der Pauw :

$$e^{-\pi \frac{R_a}{R_{\square}}} + e^{-\pi \frac{R_b}{R_{\square}}} = 1 \quad (10)$$

Dans le cas particulier de la disposition des pointes aux sommets d'un carré, la symétrie du système impose $R_a = R_b$ et l'équation (10) se simplifie en :

$$2e^{-\pi \frac{R_a}{R_{\square}}} = 1 \quad (11)$$

qui admet alors une solution analytique simple :

$$R_{\square} = \frac{\pi R_a}{\ln 2} \quad (12)$$

En pratique, la disposition réelle des quatre pointes n'est jamais tout à fait carrée. Pour tenir compte de ceci, un facteur correctif f , obtenu à partir des valeurs de R_a et R_b , est introduit et on obtient finalement :

$$R_{\square} = f \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_a + R_b}{2} \quad (13)$$

Une fois que la valeur de R_{\square} est obtenue, on peut en déduire la conductivité σ du film via l'équation (63) à condition d'en avoir par ailleurs mesuré l'épaisseur e . Bien entendu, l'incertitude de mesure sur cette épaisseur se répercute dans l'incertitude sur la conductivité.

a.3. Améliorations pour l'obtention de la résistance carrée

Afin de vérifier la répétabilité des mesures, la qualité des contacts ohmiques pointe-échantillon ainsi que l'uniformité du film, R_a et R_b sont en réalité des grandeurs moyennées avec :

$$R_a = \frac{R_{43,12} + R_{34,21} + R_{12,43} + R_{21,34}}{4} \quad (14)$$

$$R_b = \frac{R_{14,23} + R_{41,32} + R_{23,14} + R_{32,41}}{4} \quad (15)$$

avec comme toujours $R_{ij,kl} = \frac{U_{kl}}{I_{ij}}$. Ce sont donc non pas seulement 2×1 résistances $R_{43,12}$ et $R_{14,23}$ qui sont mesurées entre les pointes mais en réalité 2×4 résistances (l'ensemble des 4 résistances $\{R_{43,12}, R_{34,21}, R_{12,43}, R_{21,34}\}$ et l'ensemble des 4 résistances $\{R_{14,23}, R_{41,32}, R_{23,14}, R_{32,41}\}$, chacun de ces ensembles étant appelé ensemble de « résistances-miroir » dans la suite de ce texte).

La redondance consistant à mesurer $R_{ij,kl}$ et $R_{ji,lk}$ permet de vérifier la répétabilité des mesures. En effet, le passage de l'une à l'autre s'effectue en pratique simplement en changeant le sens du courant appliqué entre la pointe i et la pointe j et en inversant à la fois et les pôles de l'ampèremètre, et ceux du voltmètre. Il faut ainsi retrouver les mêmes valeurs à 3 % près ou sinon, l'ensemble du mesurage est rejeté. L'avantage supplémentaire de cette redondance est qu'elle permet d'éliminer par compensation tout décalage en potentiel (comme par exemple un décalage thermoélectrique dû à un effet Seebeck).

Par ailleurs, le théorème de réciprocité pour les quadripôles passifs linéaires impose que :

$$R_{43,12} = R_{12,43} \text{ et } R_{34,21} = R_{21,34} \quad (16)$$

et que

$$R_{14,23} = R_{23,14} \text{ et } R_{41,32} = R_{32,41} \quad (17)$$

Vérifier ainsi que $R_{43,12} + R_{34,21} = R_{12,43} + R_{21,34}$ et que $R_{14,23} + R_{41,32} = R_{23,14} + R_{32,41}$, là encore avec une tolérance de 3 % permet donc de vérifier l'uniformité du film analysé.

Enfin, le fait de moyenner chaque résistance sur quatre valeurs permet de compenser les erreurs intrinsèques aux résistances des contacts pointe-échantillon. En effet, ces résistances de contact dépendent de beaucoup de facteurs (géométrie et état de surface de la pointe, pression de contact, rugosité du film,...) non tous quantifiables ou au moins contrôlables. Dans notre dispositif particulier, en cas de rejet d'un mesurage par dépassement de la tolérance acceptée, la pression de chaque pointe sur l'échantillon pouvait être modifiée jusqu'à obtenir, si possible, un mesurage acceptable. C'est, en effet, cette pression qui contrôle directement la valeur de la surface réelle de contact entre la pointe et l'échantillon, ainsi que la qualité électrique du contact.

a.4. Minimisation de l'effet Joule

Au début de l'analyse de l'échantillon, les résistances entre tous les couples possibles de pointes (ie entre 1 et 2, 1 et 3, 1 et 4, 2 et 3, 2 et 4 et enfin 3 et 4) sont mesurées à l'aide d'un ohmmètre d'impédance considérée comme infinie (cette impédance est en effet suffisamment élevée par rapport à celle de films peu isolants). Leur moyenne R permet de définir l'intensité maximale I_{\max} du courant qui sera imposé dans les pointes lors des mesures puisque la puissance dissipée par effet Joule vaut $P_{\max} = RI_{\max}^2$.

a.5. Vérification du caractère ohmique des contacts pointe-échantillon

Pour s'assurer de la nature ohmique des contacts pointe-échantillon à l'œuvre lors de la détermination de la résistance $R_{ij,kl}$, la loi d'Ohm est constamment testée. La valeur I_{\max} déterminée ci-dessus a été divisée par 5, définissant 5 incréments permettant d'obtenir cinq couples (I_{ij}, U_{kl}) . Une régression linéaire $U_{kl} = f(I_{ij})$ sur les cinq points obtenus est alors effectuée : si le coefficient de corrélation $r_{ij,kl}$ obtenu dépasse 0,999 (seuil posé arbitrairement), le contact pointe-échantillon est considéré comme ohmique et la mesure est acceptée. Dans ce cas, la pente de la droite obtenue correspond à la résistance $R_{ij,kl}$ recherchée.

Ceci est répété pour la détermination des 3 autres résistances-miroirs de $R_{ij,kl}$ qui ont servi à calculer R_a ou R_b .

a.6. Avantages et inconvénients

La méthode des quatre pointes en carré permet tout d'abord d'atteindre la valeur de la conductivité du matériau étudié.

Son gros intérêt est qu'elle permet également de s'affranchir du problème de reproductibilité des résistances de contact pointes-échantillon qui peuvent *a priori* être du même ordre de grandeur que celui des résistances à mesurer. En effet, dans cette méthode, l'indépendance des mesures vis-à-vis du choix des contacts utilisés est vérifiée et, si nécessaire, corrigée.

Par contre, sa mise en œuvre à température ambiante est un peu plus lente qu'un appareil de mesure de résistances carrées « clés en main » (cf. I.G.2.b.1).

Et surtout, le dispositif expérimental exploitant la méthode des quatre pointes en carré n'étant pas disponible à l'IS2M, son utilisation n'a pas été privilégiée pour des raisons de praticité.

a.7. Occurrence d'utilisation

L'utilisation de cette méthode a été privilégiée lorsqu'une fine connaissance de la conductivité de nos échantillons s'avérait indispensable. En effet, aucun contrôle direct de la reproductibilité des contacts pointes-échantillons ne pouvait être envisagé pour ceux-ci. Or une variation d'enfoncement, ne fût-elle que de quelques micromètres, d'une pointe métallique sur un film gélifié déposé sur un élastomère était *a priori* susceptible de provoquer une énorme variation de la surface de contact entre la pointe et le film étudié et partant, de la résistance du contact. De plus, le dispositif expérimental des quatre pointes en carré utilisé était de fabrication « maison ». Autrement dit, tous les paramètres de mesure et la méthode de calcul menant finalement à la valeur d'une conductivité sont connus et contrôlés : ceci garantit une bonne qualité des résultats.

Toutefois, il a été évité d'utiliser systématiquement ce dispositif, pour d'évidentes raisons pratiques. Impossible par exemple de mettre au point la synthèse des composites PEDOT-polysaccharides (cf. IV.B) à l'IS2M de Mulhouse et de suivre en quasi-direct les résultats à FEMTO Besançon.

Enfin, ce dispositif des quatre pointes en carré a bien entendu été systématiquement utilisé pour suivre l'évolution de la conductivité de certains de nos films en fonction de la température puisque c'était le seul à notre disposition qui permettait le contrôle de température.

a.8. Extrait d'un fichier de mesure brut

Épaisseur du film (nm) : 89						
Durée de mesure (min) : 5000						
I_{\max} (A) : 10,000000E-3						
Résistance moyenne (Ω) : 52,870545E+6						
R1 - 2 = 4,50E+07						
R1 - 3 = 4,82E+07						
R1 - 4 = 6,88E+07						
R2 - 3 = 3,64E+07						
R2 - 4 = 6,23E+07						
R3 - 4 = 5,66E+07						
Temps (s)	Température (°C)	Résistivité ($\Omega.m$)	R_a (Ω)	R_b (Ω)	f	coef. de corrélatio n
5,80E+01	2,37E+01	1,78E-01	2,43E+05	6,06E+05	9,26E-01	7,49E-01

Tous les paramètres apparaissant dans ce tableau ont été explicités plus haut. Le coefficient de corrélation donné en dernière colonne est un coefficient de corrélation moyen, obtenu à partir de la moyenne arithmétique des 8 coefficients de corrélation mesurés lors de la vérification de la loi d'Ohm.

b. Méthode à quatre pointes alignées : loi de Valdes^{97,98,103}

b.1. Appareil utilisé

Pour réaliser des mesures de résistance carrée suivant la méthode des quatre pointes alignées, un appareil de mesure commercial, le RChék RC2175 (EDTM, Toledo, USA) a été utilisé. Le fabricant revendique pour cet appareil une traçabilité par rapport à une source elle-même traçable par rapport à un matériau de référence NIST.

Les caractéristiques métrologiques de l'appareil sont les suivantes :

Échelle	$\times 1$	$\times 10$
Plage (Ω/\square)	0-1999	0-19990
Résolution (Ω/\square)	1	10
Incertitude élargie de lecture	3 % jusqu'à 1000 6 % jusqu'à 19990	

b.2. Principe d'obtention d'une résistance carrée

Le constructeur de l'appareil ne fournit aucune donnée concernant la méthode de détermination de la résistance carrée. Toutefois, la méthode classiquement utilisée dans les dispositifs à quatre pointes alignées s'appuyant sur la loi de Valdes, c'est celle-ci qui sera décrite ici : il est fortement probable que ce soit celle qui soit appliquée dans l'appareil RChék.

Dans cette méthode, le film, *a priori* de forme quelconque, du matériau étudié est supposé homogène et simplement connexe. Ici encore, il a simplement été considéré que d'éventuelles irrégularités dans nos films étaient parties prenantes de ceux-ci et devaient être prises en compte dans nos mesures.

Quatre pointes alignées sont posées sur le film à étudier (Figure 27). Le diamètre moyen d de contact pointe-échantillon est supposé faible par rapport à la distance D_i entre deux pointes

consécutives. Dans le cas de l'appareil RChek, $D_i = 5$ mm. Ces pointes sont de plus supposées éloignées de tout bord du film. Autrement dit, le film est supposé de dimensions latérales infinies c'est-à-dire de longueur L et de largeur ℓ (Figure 160) bien supérieures aux distances D_i entre les pointes.

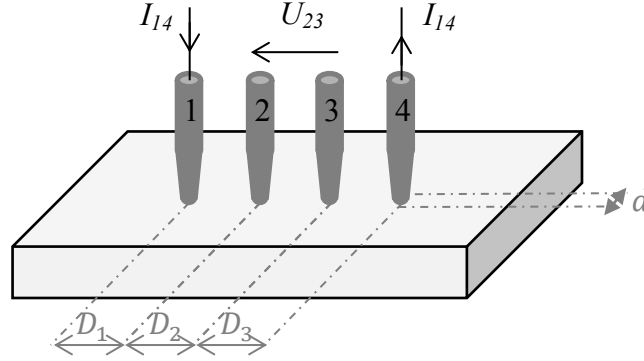


Figure 27. Conductimétrie à quatre pointes alignées.

La méthode des quatre pointes alignées permet, dans le cas général, d'atteindre la valeur de la résistivité ρ du film étudié.

Pour ce faire, un courant continu I_{14} est appliqué entre les pointes 1 et 4 (comme plus haut, cette notation signifie que le courant mesuré est celui entrant par la pointe 1 et sortant par la pointe 4) et la différence de potentiel $U_{23} = V_2 - V_3$ apparaissant alors entre les pointes 2 et 3 (Figure 27) est alors mesurée. On en déduit ρ à l'aide de l'équation de Valdes :

$$\rho = \frac{2\pi}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_3} - \frac{1}{D_1 + D_2} - \frac{1}{D_2 + D_3}} \frac{U_{23}}{I_{14}} \quad (18)$$

Dans le cas particulier de pointes équidistantes ($D_1 = D_2 = D_3 = D$), (18) se simplifie en :

$$\rho = 2\pi D \frac{U_{23}}{I_{14}} \quad (19)$$

Dans le cas de l'étude de films minces déposés sur des isolants, un facteur correctif $G = f\left(\frac{e}{D}\right)$, fonction du rapport entre l'épaisseur e du film et la distance D entre deux pointes consécutives, doit être appliqué à l'équation (19) qui devient :

$$\rho = 2\pi D \frac{U_{23}}{I_{14}} \times G \quad (20)$$

Dans le cas de l'étude de films infiniment minces déposés sur des isolants, ce facteur correctif vaut $2\ln 2 \frac{D}{e}$ et l'on obtient finalement :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U_{23}}{I_{14}} \quad (21)$$

les films étant considérés comme infiniment minces lorsque $\frac{e}{D} < 0,1$.

C'est vraisemblablement cette équation qui est utilisée par l'appareil RChek puisque dans sa notice, le constructeur mentionne bien des films minces. Dans ce cas, puisque la distance

entre deux pointes consécutives de l'appareil RChek vaut 5 mm, l'appareil devrait seulement être utilisé pour des films d'épaisseurs inférieures à 0,5 mm.

Pour ces films minces, une fois obtenue la valeur de R_{\square} , on peut en déduire la conductivité σ du film via l'équation (63). Ici aussi, l'incertitude de mesure sur l'épaisseur e se répercute dans l'incertitude sur la conductivité.

b.3. Amélioration pour l'obtention de la résistance carrée

Pour tenir compte de la finitude du film étudié, une correction doit être apportée à la relation (21).

Ainsi, dans le cas de l'appareil RChek utilisé, le fabricant recommande-t-il de ne pas l'utiliser à moins de 5 cm d'un bord. Dans le cas contraire, il fournit les corrections suivantes :

À moins de 0,76 cm du bord de la surface	réduire la lecture de 20 %
À moins de 1,27 cm du bord de la surface	réduire la lecture de 9 %
À moins de 2,54 cm du bord de la surface	réduire la lecture de 2 %

b.4. Avantages et inconvénients

L'utilisation de l'appareil RChek constitue une méthode simple et rapide de détermination de résistances carrées. La qualité en est de plus assurée par le chaînage indirect à un étalon du NIST, moyennant des précautions de positionnement et d'appui de l'appareil sur l'échantillon clairement indiquées. De plus, cet appareil est disponible à l'IS2M, ce qui évidemment joue fortement en sa faveur.

L'inconvénient de l'utilisation du RChek est qu'il s'agit d'un dispositif totalement « boîte noire ». On ne dispose tout d'abord d'aucun détail concernant la façon qu'il a de calculer la résistance carrée d'un échantillon, ni s'il comprend une procédure permettant de rejeter un mesurage incorrect pour une raison donnée. Ensuite, le contrôle de la reproductibilité est moins complet. Si le constructeur fournit l'incertitude élargie de lecture, rien ne permet par contre d'estimer celle relative à la façon dont on applique l'appareil sur un échantillon donné, ce qui pourtant influence les résistances de contact pointe-échantillon. Pour pallier ce manque, le constructeur précise néanmoins que l'appareil doit être fermement appuyé contre la surface testée. Ceci garantit au moins le contact (et l'on voit bien que si on ne suit pas cette préconisation, la mesure n'est pas possible), mais bien sûr sans en garantir la reproductibilité. De plus, on ne sait pas si la « traçabilité NIST » de l'appareil implique que toutes les recommandations de cet organisme concernant les mesures de résistances carrées sont suivies, en particulier celles concernant la limitation en courant pour minimiser l'effet Joule dans l'échantillon.

b.5. Occurrence d'utilisation

L'appareil RChek a été utilisé lorsque des mesures rapides et assez reproductibles de résistances carrées étaient nécessaires, c'est-à-dire au moins en première approche pour la majorité de nos échantillons.

Pour diminuer les incertitudes de mesure notamment celles dues aux résistances de contact, nos mesurages ont été répétés (dans l'idéal 10 fois) pour en permettre un traitement statistique.

II. MÉTHODE 2-EN-1 DE CONSTRUCTION DE MULTICOUCHES DE POLYÉLECTROLYTES

A. PROBLÉMATIQUE

La méthode de construction couche-par-couche (cpc ou *layer-by-layer lbl*) de multicouches de polyélectrolytes est basée sur le dépôt alterné de polyanions et de polycations. L'excès de charges de surface présent après chaque dépôt permet le dépôt suivant.

Cette méthode présente l'intérêt de pouvoir régler très finement la composition et l'épaisseur – à l'échelle nanométrique – du film formé, par choix des solutions successivement déposées et du nombre de leurs dépôts. Elle est de plus adaptée au dépôt sur des surfaces de formes et de tailles très variées.

Son utilisation dans le cadre de l'obtention de surfaces conductrices présentait toutefois un gros inconvénient, à cause de sa nature-même : celui de devoir alterner le dépôt d'espèces porteuses de charges opposées. Dans le cas du présent travail, ceci imposait, a priori, de devoir alterner le dépôt du PEDOT-PSS chargé négativement avec le dépôt soit d'un polycation conducteur, soit d'un polycation non conducteur. La première possibilité, déjà exploitée en déposant, conjointement avec le PEDOT-PSS, de la poly(aniline) PANI¹⁰⁴ ou du poly(pyrrole) Ppy³⁵, n'est pas satisfaisante dans l'objectif d'obtenir un matériau biocompatible et/ou biostable²² (même si une récente étude tendrait à édulcorer ceci dans le cas de la PANI¹⁰⁵). La deuxième possibilité, consistant à alterner le dépôt de PEDOT-PSS avec un polycation non conducteur^{25-37,76} résulte en général en une perte de conductivité du matériau final par rapport à la conductivité du PEDOT-PSS seul²⁷⁻²⁹.

L'idée initiale du présent travail a consisté à savoir s'il était possible d'éviter toute alternance du PEDOT-PSS avec une autre espèce, conductrice ou non, lors de la construction de films multicouches contenant du PEDOT-PSS. Autrement dit, et de manière plus globale, une nouvelle méthode de dépôt, évitant cette alternance pouvait-elle être envisagée ?

Il a tout d'abord été montré (cf. II.B.1) que la réponse pouvait effectivement être affirmative, non seulement dans le cas du PEDOT-PSS mais également dans celui d'autres complexes de polyélectrolytes. Ceci est à la base d'une nouvelle méthode de dépôt de polyélectrolytes, que nous avons proposé d'appeler la méthode « 2-en-1 ». La suite du travail s'est ensuite focalisée sur le PEDOT-PSS afin de préciser quels étaient les paramètres à contrôler pour pouvoir réaliser des films 2-en-1 de PEDOT-PSS sur des surfaces modèles rigides (cf. II.C.2). Enfin, à la lumière des résultats obtenus, il a été montré que l'on pouvait construire, sur le même schéma, des films composites contenant à la fois le PEDOT-PSS mais également des nanoparticules d'or, dans la perspective d'augmenter la conductivité des films obtenus, pour des applications dans lesquelles cela pouvait s'avérer intéressant (cf. II.C.4).

B. LA MÉTHODE 2-EN-1

1. ARTICLE PUBLIÉ

La preuve de principe de la méthode 2-en-1 a été publiée dans Langmuir.¹⁰⁶ L'article ainsi que son complément d'information (*supporting information*) sont inclus dans les pages suivantes, pour une meilleure lisibilité de ce manuscrit. La publication originale est reproduite en annexe 2.

New 2-in-1 polyelectrolyte step-by-step film buildup without solution alternation: from PEDOT-PSS to polyelectrolyte complexes

*Christine de Saint-Aubin¹, Joseph Hemmerlé², Fouzia Boulmedais^{3, 4}, Marie-France Vallat¹, Michel Nardin¹, Pierre Schaaf^{3, 4, *}*

1) Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC 7228 – UHA, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse cedex, France. 2) Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, UMR 977, 11, rue Humann, 67085 Strasbourg cedex, France. 3) Centre National de la Recherche Scientifique, Institut Charles Sadron, UPR 22, 23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg cedex 2, France. 4) International Center for Frontier Research in Chemistry (icFRC) 8 allée Gaspard Monge, 67083 Strasbourg, France

a. Abstract

Although never emphasized and increasingly used in organic electronics, PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)) layer-by-layer (lbl) film construction violates the alternation of polyanion and polycation rule edicted as a prerequisite for a step-by-step film buildup. To demonstrate that this alternation is not always necessary, we studied the step-by-step construction of films using a single polyelectrolyte complexes liquid. We investigated four different systems: PEDOT-PSS, bPEI-PSS (branched poly(ethylene imine)-poly(sodium 4-styrene sulfonate)), PDADMA-PSS (poly(diallyl dimethyl ammonium)-PSS) and PAH-PSS (poly(allylamine hydrochloride)-PSS). The mean diameters of the complex particles and particle aggregates in the initial liquid were measured by dynamic light scattering. The film buildup, obtained by spin-coating or dipping-and-drying proces, was monitored by ellipsometry, UV-vis-NIR-spectrophotometry and quartz-crystal microbalance. The surface morphology of the films was characterized by atomic force microscopy in tapping mode. After an initial transient regime, the different films have a linear buildup. It appears that when the particles composed of polyanion-polycation complex and complex aggregates in solution are more or less liquid (case of PEDOT-PSS and bPEI-PSS), our method leads to smooth films (roughness of the order of 1-2 nm). On the other hand, when these particles are more or less solid (case of PDADMA-PSS and PAH-PSS), the resulting films are much rougher (typically 10 nm). Polycation/polyanion molar ratios in monomer unit of the liquid, rinsing and drying steps are key parameters for a successful film buildup. We introduced a new and general lbl method, designated as *2-in-1 method*, to obtain regular and controlled film buildup with a single liquid containing polyelectrolyte complexes. This general method opens a new route for surface functionalization with polyelectrolytes.

b. Introduction

Among different surface functionalization methods, the layer-by-layer (lbl) method, introduced independently by Iler and Kirkland in 1965-1966,^{51,52} was extended to polyelectrolyte multilayers by Decher in the 1990s.⁵³ This method has become one of the most versatile and popular tool of surface functionalization,⁵⁴ enabling covering surfaces of all types and shapes with films of well-defined composition and tailored thicknesses. Polyelectrolyte multilayers result from the alternate deposition of polyanions and polycations onto a substrate⁵³. The versatility of the lbl method lies in the large variety of the compounds that can be deposited: polyelectrolytes,⁵³ proteins,⁶⁰ polysaccharides,⁶¹ clays⁶² and more generally inorganic nanoparticles,^{63,64} and recently polyelectrolyte complexes⁶⁵⁻⁷⁵. Thus, depending on the pursued aim, surfaces with well-defined properties can be obtained:

conductive surfaces by using multilayers containing for example PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))^{76,25-37} (Table 1), anti-inflammatory ones by using suitable peptides⁷⁷ or mechanically-responsive ones by using polyelectrolytes deposited on silicon⁷⁸ to mention only some striking examples.

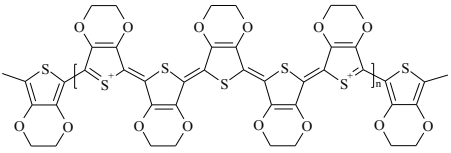
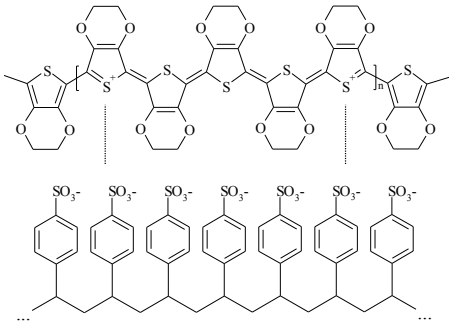
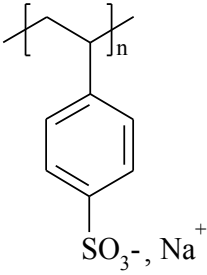
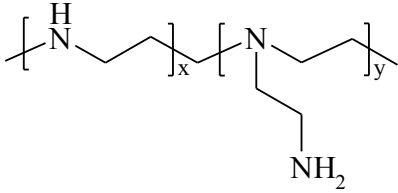
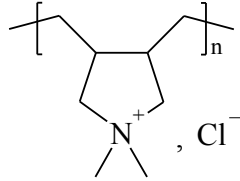
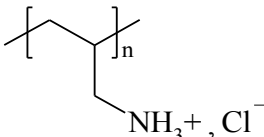
<p>PEDOT</p> 	<p>PEDOT-PSS complex</p> 
<p>PSS</p>  <p>SO_3^-, Na^+</p> <p>$M(\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na unit}): 206 \text{ g.mol}^{-1}$</p>	
<p>bPEI</p>  <p>$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{N unit}): 43 \text{ g.mol}^{-1}$</p>	
<p>PDADMA</p>  <p>Cl^-</p> <p>$M(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl unit}): 161.5 \text{ g.mol}^{-1}$</p>	
<p>PAH</p>  <p>NH_3^+, Cl^-</p> <p>$M(\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl unit}): 93.5 \text{ g.mol}^{-1}$</p>	

Table 1. Chemical formulas of the polyelectrolytes used in the present work and monomer unit molar masses used to describe them; schematic representation of the PEDOT-PSS complex.

It is well accepted that polyelectrolyte multilayer buildup processes require the alternation of a positive and negative excess charge (charge overcompensation) after each deposition step. Cohesion of polyelectrolyte multilayers is thus essentially based on electrostatic interactions even if other types of intermolecular forces can also come into play⁵⁷. Yet, at least one of the deposited species must be of polymeric nature. On one hand, the bond multiplicity accounts for the enthalpic stability of the obtained multilayered structures. On the other hand, the entropic stability is rooted in the structural disorder increase coming from the release after

multilayer construction of most of the counter-ions initially bound to the deposited polyelectrolytes.⁵⁸

If the alternate lbl method offers plenty of surface functionalization possibilities, it is not devoid, however, of drawbacks inherent in its very nature. For example, if one has decided to deposit a species chosen for a specific property, a complementary species has to be assigned to it, and most often, this association dilutes this desired property. This is typically what happened for electrically conducting multilayer films in which the globally negative PEDOT-PSS was associated with a generally non-conducting polycation^{76,25-37} to satisfy to the charge alternation rule. Yet, this generally takes place at the expense of the conductivity, due to the adjunction of a nonconductive polycation.²⁷⁻²⁹ PEDOT-PSS is an interesting example, since it is a zwitterionic yet globally negatively charged compound widely used in photovoltaics, OLED (organic light-emitting diodes) or photodiodes. Surprisingly, it was also reported that such devices can be obtained from aqueous suspensions of the negatively charged PEDOT-PSS deposited step-by-step on the flat substrate by spin-coating¹⁰⁷⁻¹⁰⁹, inkjet-printing¹¹⁰⁻¹¹² or spraying¹¹³ processes without any alternation with a positively charged species. This thus seems to violate the alternation rule that has been postulated as a prerequisite for film buildup by the multilayer community. This aspect, as well as the required conditions for such a buildup, has, however, not been addressed and not even mentioned in those papers. This observation raises the question of the necessity of a charge alternation in the step-by-step film buildup based on electrostatic interactions. In other words, could a new lbl method, designated as *2-in-1 method*, be invented which would implicate the deposition of a single zwitterionic species or a polyanion/polycation complex liquid? This new 2-in-1 method would offer the advantages of the alternate lbl method –now qualified as traditional– but at the same time, it would overcome the traditional one's limits, mainly the necessary charge alternation.

To answer these questions, we first went back to the PEDOT-PSS example to confirm and extend some of the results mentioned in the organic electronics literature. Then, we generalized these observations with bPEI-PSS (branched poly(ethyleneimine)-poly(sodium 4-styrenesulfonate)), PDADMA-PSS (poly(diallyldimethylammonium)-PSS) and PAH-PSS (poly(allylaminehydrochloride)-PSS) complexes to demonstrate the general feasibility of the 2-in-1 method. These complexes were chosen because these polyelectrolytes belong to the most employed ones in traditional alternate lbl method. The film construction was followed by ellipsometry, UV-vis-NIR spectrophotometry and QCM (quartz crystal microbalance). The obtained 2-in-1 films were also characterized by atomic force microscopy in tapping-mode (AFM).

c. Experimental section

c.1.1. Materials

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT-PSS) 1.3 wt % dispersion in H₂O (conductive grade), poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) (Mw~70,000 g.mol⁻¹), branched poly(ethylene imine) (bPEI) solution (Mw~750,000 g.mol⁻¹; 50 % (w/v) in H₂O), poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMA) solution (Mw~100,000-200,000 g.mol⁻¹; 20 wt % in H₂O), poly(allylamine hydrochloride) (PAH) (Mw~56,000 g.mol⁻¹) were purchased from Aldrich. All the products were used as received. The formulas of the different products are shown in Table 1. Water purified via reverse osmosis (Millipore Elix system, min. 5 MΩ.cm, max. 15 MΩ.cm) was the solvent used for all except QCM experiments. For the QCM experiments, Milli-Q water (Milli-Q Plus system, Millipore, Billerica, MA) was used. Phosphorus n-doped [100] oriented silicon wafers were obtained from Mat Technology (Morangis, France). Quartz slides were bought from Hellma

(Paris, France). Gold-coated QCM (quartz crystal microbalance) sensors from Q-Sense AB (Gothenburg, Sweden) were used for QCM experiments.

c.1.2. Preparation of substrates

Two kinds of substrates were used, silicon wafers and quartz slides. Silicon-oxide-on-silicon substrates were prepared by cutting silicon wafers to approximately 5 mm × 10 mm pieces, rinsing them with cyclohexane and drying them under a nitrogen stream. This cleaning was sufficient because of the buffering role of the precursor layers (see below) directly deposited on the substrate. Quartz slides were rinsed with water and ethanol and dried under a nitrogen stream.

c.1.3. Preparation of spin-coated films

A TP6000 with CT60 controller (Karl Suss, Saint Jeoire, France) spin-coater was used for the preparation of the spin-coated films.

(bPEI-al-PSS)₂ Precursor layers

If necessary (see below), underlying precursor layers built by alternate depositions of bPEI and PSS aqueous solutions were applied onto the silicon or quartz substrate. Therefore, a 0.6 mg/mL ultrasonicated aqueous solution of the positively charged bPEI (pKa=8,2-8,3¹¹⁴) was manually spread over the whole surface of the negatively charged substrate and immediately spin-coated during 30 s at 5000 rpm, with an initial acceleration of 5000 rpm/s. A 0.7 mg/mL solution of the negatively charged PSS (pKa=1³⁸) was then deposited in the same manner, without any intermediate rinsing or further drying. The whole procedure was repeated to obtain precursor layers designated as (bPEI-al-PSS)₂, “al” meaning that the two substances, bPEI and PSS, were *alternatively* deposited. In other words, (bPEI-al-PSS)₂ represents a system where bPEI, PSS, bPEI and finally PSS were successively deposited.

(bPEI-al-PSS)₂ (PEDOT-cx-PSS)_n System

A 0.25 wt % PEDOT-PSS dispersion, obtained by diluting the commercial one, was spread over the whole surface of a (bPEI-al-PSS)₂ covered substrate and spin-coated in the same manner as for the precursor layers. The process was repeated *n* times to reach a system designated as (PEDOT-cx-PSS)_n: “cx” meaning that the PEDOT-PSS *complex* between the two substances PEDOT and PSS was deposited *n* times. Because both positive and negative species were simultaneously present in the unique mixture used for the film buildup, we named this step-by-step method the *2-in-1 method*. Following this nomenclature, the entire deposited system, including the precursor one, was designated as (bPEI-al-PSS)₂ (PEDOT-cx-PSS)_n, *n* referring to the deposition number. We intentionally avoid calling *n* the “layer number”, because *n* does not necessarily describe the deposition of a complete monolayer of matter.

(bPEI-al-PSS)₂ (bPEI-cx-PSS)_n System

Mixtures of bPEI complexed by PSS were obtained by adding ultrasonicated bPEI aqueous solutions of desired concentrations to known NaPSS masses diluted in smallest water volumes. After adjusting to the appropriate volume, the mixtures were thoroughly shaken. The concentrations in monomer of each polymer were in the range of 10⁻²-10⁻³ mol/L in the final solution of adjusted bPEI to PSS molar ratio in monomer unit (the molar ratios are calculated from the mass concentration of each polyelectrolyte divided by the mass of corresponding monomer unit as given in Table 1). Care had to be taken during the preparation of these mixtures, as we observed that reversing the order of mixing hindered the subsequent film buildup. To obtain a film of a given composition, one such mixture was spread over the

entire surface of a (bPEI-*al*-PSS)₂ covered substrate and spin-coated in the same manner as for the precursor layers. This was repeated n times. Following our nomenclature, the entire deposited system, including the precursor one, was thus designated as (bPEI-*al*-PSS)₂ (bPEI-*cx*-PSS) _{n} .

*(bPEI-*al*-PSS)₂ (PDADMA-*cx*-PSS) _{n} and (bPEI-*al*-PSS)₂ (PAH-*cx*-PSS) _{n} System*

Mixtures containing PDADMA (respectively PAH) complexed by PSS were prepared by mixing together PDADMA (resp. PAH) and PSS aqueous solutions at a desired concentration (concentrations in monomer of each polymer in the range of 10^{-3} - 10^{-4} mol/L). The (bPEI-*al*-PSS)₂ (PDADMA-*cx*-PSS) _{n} (respectively, (bPEI-*al*-PSS)₂ (PAH-*cx*-PSS) _{n}) systems were then obtained analogously to the (bPEI-*al*-PSS)₂ (bPEI-*cx*-PSS) _{n} systems.

c.1.4. Preparation of films followed by quartz crystal microbalance (QCM)

Prior to use, Au-covered quartz crystals and QCM-E4 apparatus (Q-Sense) were rinsed successively with water, Hellmanex® 2 %, water, 0.1 mol/L aqueous HCl, water and finally dried with compressed air.

*(bPEI-*al*-PSS)₂ (PEDOT-*cx*-PSS)₁ System*

During the experiment, the quartz crystal was first put into contact with water during 3 min. Then, the (bPEI-*al*-PSS)₂ precursor layers were adsorbed on the crystal. Therefore, 0.6 mL of one polyelectrolyte at a flow rate of 1 mL/min was flown over the crystal and then left at rest for 5 min. Afterwards, the sample was rinsed with 0.6 mL Milli-Q water at a flow rate of 1 mL/min, then left at rest for another 5 min. These durations were sufficient to reach constant values for the frequency changes and hence constant amounts of the deposited polyelectrolytes. The same procedure was repeated to reach the whole (bPEI-*al*-PSS)₂ precursor layers. The attempts to deposit a 0.25 wt % PEDOT-PSS dispersion (obtained as explained earlier) onto these precursor layers are described in the Results and Discussion section.

*(PEI-*cx*-PSS)₁ and (PDADMA-*cx*-PSS)₁ Systems*

After contact with water during 3 min, the clean quartz crystal was put into contact with the PEI-*cx*-PSS or PDADMA-*cx*-PSS liquid systems prepared as described above.

c.1.5. Characterization

Ellipsometry

Null ellipsometric measurements were performed using the Multiskop (Optrel GBR, Berlin, Germany), operating at 532 nm at a 70° angle of incidence, with a beam spot of 0.6 mm. Measurements were made at six different spots on each sample, the data being acquired by the Optrel software Multi. The data were treated with the Optrel software Elli. The model used to calculate the thickness t and the real refractive index N of the studied polyelectrolyte system was composed of four parallel layers: a silicon layer with a refractive index of $N=4.1501$ (real) and $k=0$ (imaginary), a silicon oxide layer with $N=1.4607$ and $k=0$ and a thickness determined for each new sample, the studied polyelectrolyte system layer and finally an air layer with $N=1.0000$ and $k=0$.

UV-vis-NIR spectroscopy

UV-vis-NIR absorption of the samples was investigated using Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA) or Evolution 220 (Thermo Scientific, Madison, USA) spectrometers. The

PEDOT-PSS films were deposited on quartz slides precoated with (PEI-*alt*-PSS)₂ that were taken as reference. The PDADMA-*cx*-PSS liquid systems were analyzed in glass cuvettes; the cuvettes filled with Millipore water were taken as reference.

Quartz Crystal Microbalance

The QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with dissipation-monitoring) experiments were performed on a QCM-E4 (Q-Sense) apparatus. The fundamental resonance frequency as well as the third, fifth and seventh harmonics (respectively near 5, 15, 25 and 35 MHz) of the gold-coated quartz supporting the multilayer system were acquired at 25 °C, using Q-soft401 2.0.1.288 software. As the Sauerbrey relationship¹¹⁵ did not hold for our viscoelastic deposited films, the frequency shifts were directly used, without further mass calculations: a negative frequency shift was associated with a mass increase, a positive shift with a mass decrease. The dissipation factor D_i , which is a qualitative measure of the viscoelasticity of the film, was calculated by the Q-soft401-software: the higher D_i was, the more viscous the film.

Atomic Force Microscopy

Tapping mode AFM images in air were acquired on Multimode Scanning Probe Microscopes Nanoscope III and IV (Digital Instruments Veeco Technology group, Plainview, USA) to study the morphology, rms (root mean square) roughness R_q and thickness of the constructed films. Nanoworld Arrow-NC silicon probes (radius of curvature <10 nm) were used for imaging the samples. Imaging was done at a fixed scan rate of 1 Hz (4 Hz for PEI-PSS samples) with a resolution of 512×512 pixels. The obtained images were processed with both Nanoscope 6.13r1 (Digital Instruments, Veeco) and WSxM 3.0 (Nanotec Electronica S.L.) softwares⁹⁴. The rms roughness R_q was calculated by the Nanoscope software from height images ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) after prior automatic plane fit and manual third order flattening treatment to remove any tilt and bow artifacts. To measure the thickness of the deposited films, the samples were deliberately scratched with plastic micropipet tips and the thickness was obtained with the section tool of the Nanoscope software. Each thickness value is the result of 5 height measurements along the scratch.

Dynamic Light Scattering

DLS (dynamic light scattering) of backscattered light was measured at 25 °C using Vasco particle size analyzer (Cordouan Technologies, Pessac, France) operating with a laser at 657 nm. For each solution containing complexes to be tested, three samples were taken and at least five measurements were made on each sample, the scattered light intensity fluctuation data being acquired by Cordouan Technologies NanoQ software. From these data, the Brownian diffusion coefficient was calculated by the software, using a Padé-Laplace inversion algorithm. The mean hydrodynamic diameters by number of the polymer complexes and complex aggregates dispersed or solubilized in water were obtained via the Stokes-Einstein law. For these calculations, a refractive index of 1.33 and a dynamic viscosity of 0.894 mPa.s were taken for the water solvent, and a real refractive index of 1.590 was taken for the polymer particles.

d. Results and discussion

d.1. Nanometric PEDOT-PSS films obtained by the 2-in-1 method

PEDOT-PSS is a complex between PEDOT (Table 1), an oligomer of 6 to 18 structural units²¹ and PSS (Table 1), a strong polyelectrolyte ($\text{pK}_a = 1$)³⁸ of 100 to 1,000 structural units, depending on the molar mass.³⁹ Part of PEDOT's structural units in the PEDOT-PSS is

positively charged because of an electron loss during the synthesis of PEDOT by EDOT oxidation.³⁹ PSS is a negatively charged polymer in aqueous solution, as the great majority of its sulfonic acid groups are deprotonated in sulfonates SO_3^- at all pH values. The interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT-PSS complex is thus electrostatic (Table 1). In the PEDOT-PSS complex, many PEDOT oligomers bind to the long chain of PSS.²¹ The commercial aqueous suspension is composed of PEDOT-PSS chains (~5 %) swollen by water (~95 %) forming gel particles (diameter of about 40 nm)²¹, suspended in water. The monomeric ratio of PEDOT to PSS of the commercial aqueous suspension used was 0.8.¹¹⁶ As the negative charges of PSS are in excess with respect to the positive charges of PEDOT, the PEDOT-PSS complex is globally negatively charged. The nonagglomeration of the PEDOT-PSS gel particles comes from the electrostatic repulsion between the excess sulfonates pointing out of each of these particles. Besides, deposited PEDOT-PSS gel particles show a core richer in PEDOT than the outer shell, the latter being enriched in PSS.^{41,42}

Our work starts with the successful buildup of PEDOT-PSS films by successively depositing PEDOT-PSS *on itself* using a spin-coater. Figure 28 (upper curve) shows the evolution of the thickness, determined by ellipsometry, of a $(\text{PEDOT-}cx\text{-PSS})_n$ film built on $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-}al\text{-PSS})_2$ as a function of the number of deposition steps n . The film thickness increases steadily with the increase of the deposition number. Furthermore, the growth becomes perfectly linear after an initial transient regime of approximately five deposition steps (linear regression coefficient of 0.9996 calculated on the linear part of the curve). The film growth rate in the linear regime is equal to 2 nm/deposition. Exactly the same linear buildup, with the same growth rate, was also observed with one layer of bPEI as a precursor layer instead of $(\text{bPEI-}al\text{-PSS})_2$ (data not shown). After the initial transient regime, the growth process is independent of the substrate. It should, however, be noted that at least one bPEI precursor layer is necessary for the film buildup on the silicon wafer, as shown by the failure of the PEDOT-PSS deposition on the bare substrate. Moreover, after one year storage under ambient conditions, the film thickness remained unchanged proving the stability [NDLR of the thickness] of the film.

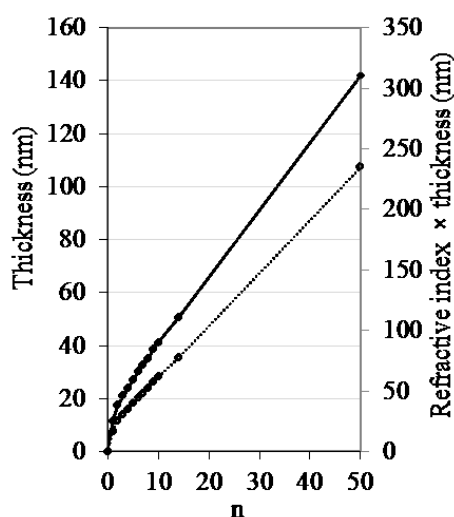


Figure 28. Film thickness (filled diamond-shaped symbols) and product of the film refractive index and thickness (empty diamond-shapes symbols), obtained by ellipsometry, of a spin-coated $(\text{PEDOT-}cx\text{-PSS})_n$ film built on a $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-}al\text{-PSS})_2$ wafer, as a function of the deposition number n . Note that the curves serve only as a guide for the eye.

The product of the film thickness and refractive index, directly proportional to the deposited mass, follows the same behaviour as the thickness versus the deposition number (Figure 28 lower curve). After the initial transient regime, the deposited mass increases linearly as the deposition number increases.

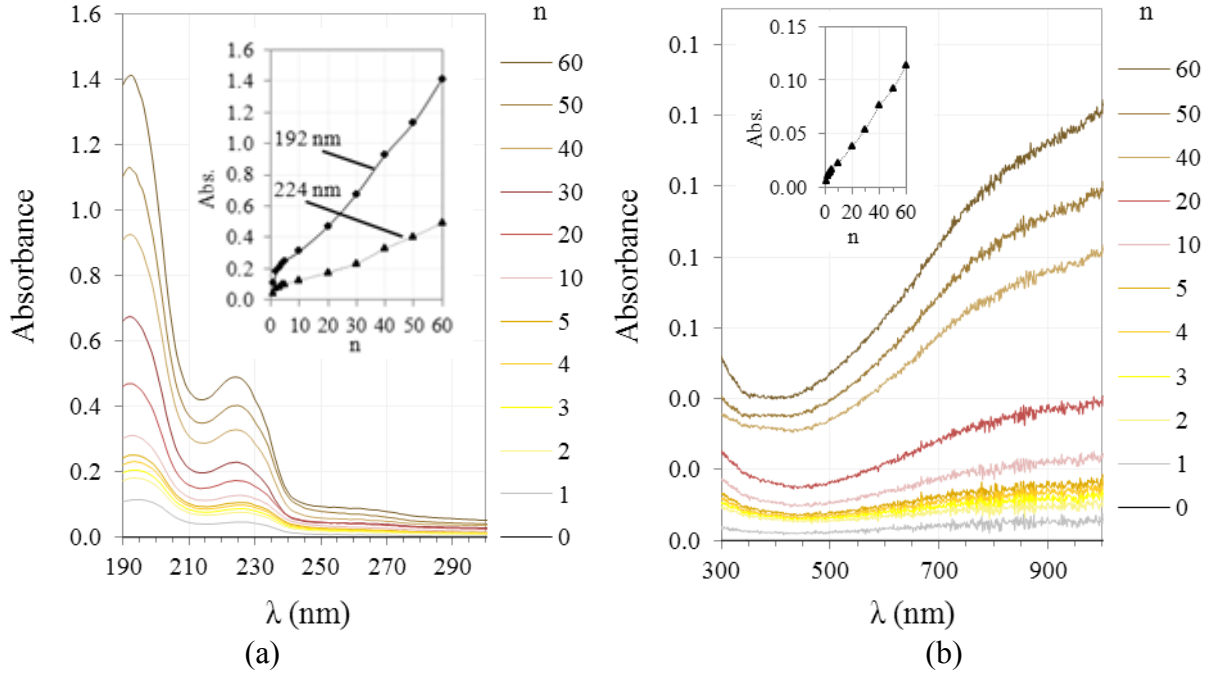


Figure 29. UV-visible-NIR absorbance spectrum (a) from 190 to 300 nm and (b) from 300 to 1000 nm, of a spin-coated (PEDOT-*cx*-PSS) _{n} film, built on a (bPEI-*al*-PSS)₂ precoated quartz substrate, at different number of deposition n . Insets: evolution of the film absorbance (a) at 192 nm and 224 nm and (b) at 910 nm, plotted versus the deposition number n .

Complementarily, Figure 29 illustrates how the UV-vis-NIR spectrum, measured between 190 and 1000 nm, of a spin-coated (PEDOT-*cx*-PSS) _{n} film built on precoated (bPEI-*al*-PSS)₂ quartz substrate evolves with successive deposition steps. PEDOT's polaronic (peak around 840 nm) and bipolaronic (band extending until the short wavelength infrared) absorptions³³ as well as peaks at 192 and 224 nm characteristic of styrene sulfonate increase with the deposition number n . More precisely, the absorbances, characteristic of both PEDOT and PSS, increase linearly (linear regression coefficient 0.9939 at 192 nm, 0.9867 at 224 nm and 0.9952 at 910 nm) after an initial transient regime of approximately five deposition steps (insets in Figure 29). This confirms the linear increase of the mass of deposited PEDOT and PSS.

Let us now describe the surface morphology of spin-coated PEDOT-PSS films obtained with the 2-in-1 method. Figure 30 a gives the 3D-height AFM image of a Si/SiO₂/(bPEI-*al*-PSS)₂ (PEDOT-*cx*-PSS)₅₀ film obtained by AFM in tapping mode. The granular structure observed is identical to the one obtained by several authors after a unique deposition of PEDOT-PSS with or without thermal annealing.^{117–121} (PEDOT-*cx*-PSS) _{n} films are very smooth with a nanometric rms roughness of 0.8 nm. Moreover, these structure and roughness values remain constant all along the buildup from $n=5$ to 50 (data not shown). The tuning of the film thickness keeping the roughness constant is valuable, since very smooth PEDOT-PSS films are needed in photovoltaic or OLED applications.^{113,121,122}

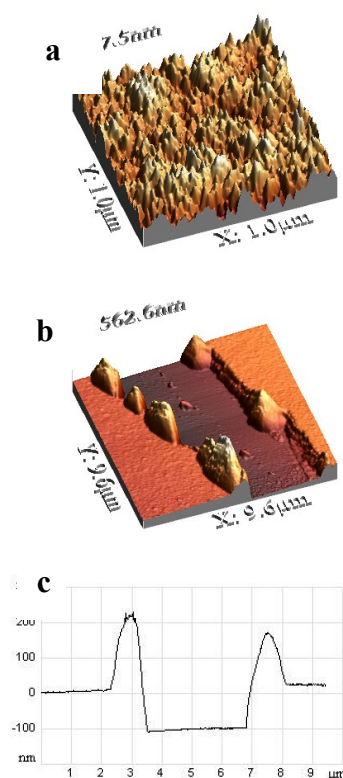


Figure 30. Tapping-mode AFM images of a spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_{50}$ film built on a precoated $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-al-PSS})_2$ wafer: (a) 3D-height of a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ surface of the film, (b) 3D-height of a $9.6\ \mu\text{m} \times 9.6\ \mu\text{m}$ surface and (c) the first-order flattened section of the height-image parallel to the z-axis of the scratched film.

Another way to look at the surface morphology of 2-in-1 PEDOT-cx-PSS films at another scale is given by Figure 30 b,c, mapping a deliberate scratch made on the film. The section extracted from this mapping depicts as well the very small roughness of the 2-in-1 film. The scratch clearly emerges from a very smooth film which can be seen on both of its sides (obviously, abstraction has to be made of the clear piling up on both sides of the scratch, due to accumulation there of the matter extracted from the scratch). Additionally, the film thickness obtained from this section is $130 \pm 20\ \text{nm}$. This result agrees, within the experimental errors, with the value of $112 \pm 16\ \text{nm}$ obtained for the same film by ellipsometry.

A careful analysis of the AFM images reveals that the films appear as composed of flat particles ($1\text{-}3\ \text{nm}$ in thickness) and of lateral dimension of the order of $41 \pm 9\ \text{nm}$ (see II.B.1.g.1). This seems to indicate that the films form by sintering of the PEDOT-PSS gel-like particles initially present in solution, the sintering being due to the interdiffusion of the PEDOT-PSS chains.

To further investigate the 2-in-1 method applied to PEDOT-PSS, the influence of different parameters on the construction was studied. First of all, the results obtained by dipping-and-drying deposition of PEDOT-PSS were strictly analogous to the ones obtained by spin-coating: it is thus not the centrifuge force exerted during the spin-coating deposition that can explain the successful 2-in-1 PEDOT-PSS buildup (see II.B.1.g.2.1). By contrast, attempts to make successive depositions of PEDOT-PSS within the QCM-apparatus failed. After a first PEDOT-PSS deposition, the construction nearly stopped (see II.B.1.g.3): only a slight mass increase was observed, which was attributed to the completion of the PEDOT-PSS

monolayer. What is missing in the QCM-apparatus deposition process with respect to the successful dipping-and-drying process is the drying step. It seems therefore reasonable to state that the drying step allows a restructuring of the upper part of the multilayer film that renders the surface more compatible for an additional deposition of PEDOT-PSS particles. Indeed, reversible structural changes have been observed after drying.¹²³ PEDOT-PSS is known for being hygroscopic due to the hydrophilic property of PSS.^{123–125}

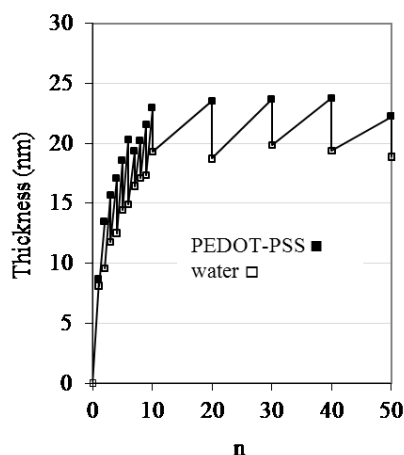


Figure 31. Film thickness, measured by ellipsometry, of a spin-coated (PEDOT- cx -PSS) $_x$ film built on a precoated Si/SiO₂/(bPEI- al -PSS)₂ wafer as a function of deposition number n . The film was built by alternating spin-coating of PEDOT-PSS solutions (filled squares) and of water rinsing solution (empty squares). Note that the curve serves only as a guide for the eye.

In a further experiment (Figure 31), each spin-coating deposition of the PEDOT-PSS suspension was followed by spin-coating pure water in the same conditions. This rinsing step seems to hinder the film construction. The thickness of the film stabilizes at 20 nm after the first 10 deposition steps followed by 3 nm of thickness increase at each PEDOT-PSS deposition immediately lost at the rinsing step. During the first 10 deposition steps, the surface is probably covered with a monolayer of strongly attached PEDOT-PSS gel particles. The final thickness of 20 nm is reached when the coverage of the surface is total. This is supported by the fact that the diameter of the PEDOT-PSS gel particles is about 40 ± 10 nm (as measured by dynamic light scattering). The difference between both dimensions could come from the squashing of gel particles due to the adsorption on the underlying Si/SiO₂/(bPEI- al -PSS)₂ layers. Similar flattening of block copolymer micelles upon adsorption was reported in the literature^{126–128}. After the monolayer formation when PEDOT-PSS is further deposited, matter attaches very loosely. During the rinsing step, the loosely adsorbed, water-soluble¹²⁹ PEDOT-PSS moves back into the aqueous solution. The next deposition and rinsing steps occur exactly in the same manner and therefore, no film construction can take place over the monolayer. In related experiments, the solubility of 2-in-1 PEDOT-PSS films was verified by immersion of the films in pure Millipore water for one hour. After this immersion, the films thicknesses were reduced to more than 90 % of their initial value and the blue colour characteristic of the films totally disappeared.

To conclude this first part of the paper, the 2-in-1 method applied to PEDOT-PSS is able to provide films of tailored nanothickness (2 nm per deposition step) with the same surface morphology^{117–121} and at least the same low roughness^{119,121} as the thicker films obtained after a unique deposition. Until now, nanofilms of PEDOT-PSS were obtained by the lbl method by alternating the negative PEDOT-PSS with a positively charged polyelectrolyte or with positively charged particles.^{76,25–37} Our work demonstrates that the sole PEDOT-PSS can be

successfully deposited in nanometrically controlled thickness, without the need of charge alternation, thanks to the zwitterionic nature of PEDOT-PSS. The properties of PEDOT-PSS films, obtained by the 2-in-1 method, i.e. conductivity, transparency, stability and low cost, are not, in essence, changed by the adjunction of a second species, as there is no second species. Although analogous multilayered PEDOT-PSS films were already obtained by a few teams, no systematic study of the layer-by-layer buildup was done. Only in rare cases, linear quasi step-by-step buildup was followed in a range of higher thicknesses (from 60 to 1450 nm per deposition step)^{107,109,112}. In the other studies, the linear growth was brought up or supposed.^{108,110,111,113} Last but not least, to our knowledge, the question never arose of the possibility for such a deposition of PEDOT-PSS on PEDOT-PSS.

This result must be striking and proves that the lbl method has to be reconsidered in terms of charge alternation. It seems that this charge alternation is not necessary if *local* zwitterionic charge distributions are available. It becomes obvious that the PEDOT-PSS case should not be an isolated case. And indeed, we now generalize the 2-in-1 method by using other polyelectrolyte complexes.

d.2. Generalization of the 2-in-1 method on different polyelectrolyte complexes

Until the present work, films based on polyelectrolyte complexes were obtained by the traditional lbl method, i.e. by alternate deposition of the polyelectrolyte complex solution and another solution containing oppositely charged polyelectrolytes or polyelectrolyte complexes.^{65–75} Contrary to the traditional lbl method, the 2-in-1 method of deposition is based on *successive depositions of the same solution* containing the polyelectrolyte complexes and complex-aggregates.

We followed the buildup of different polyelectrolyte complexes films, on (PEI-al-PSS)₂ precursor layers, by the 2-in-1 method using a spin-coater. Complexes aqueous solution of bPEI-PSS, PDADMA-PSS and PAH-PSS were, respectively, prepared at a molar polycation to polyanion ratio in monomer of 50, 0.24 and 2 (the molar ratios are calculated from the mass concentration of each polyelectrolyte divided by the mass of corresponding monomer unit as given in Table 1). In [Figure 32](#), the buildup of bPEI-*cx*-PSS, PDADMA-*cx*-PSS and PAH-*cx*-PSS films was monitored by ellipsometry. The polyelectrolytes of these systems were chosen for their diversity in type (strong or weak), in molecular mass (chain length) and in shape (linear or branched). They also belong to the most studied polyelectrolytes in the lbl community. In our experiments, these polyelectrolytes were used in aqueous medium without ionic strength or pH adjustments. All the polyelectrolyte systems show linear growth of the film thickness with an increase of the deposition number after an initial transient regime (linear regression coefficient of 0.997, 0.999 and 0.998, respectively, for bPEI-*cx*-PSS, PDADMA-*cx*-PSS and PAH-*cx*-PSS). Further experiments on bPEI-PSS and PDADMA-PSS complex solutions showed a similar film buildup without a precursor layer on the wafer substrate; this was not observed for the PEDOT-*cx*-PSS previously.

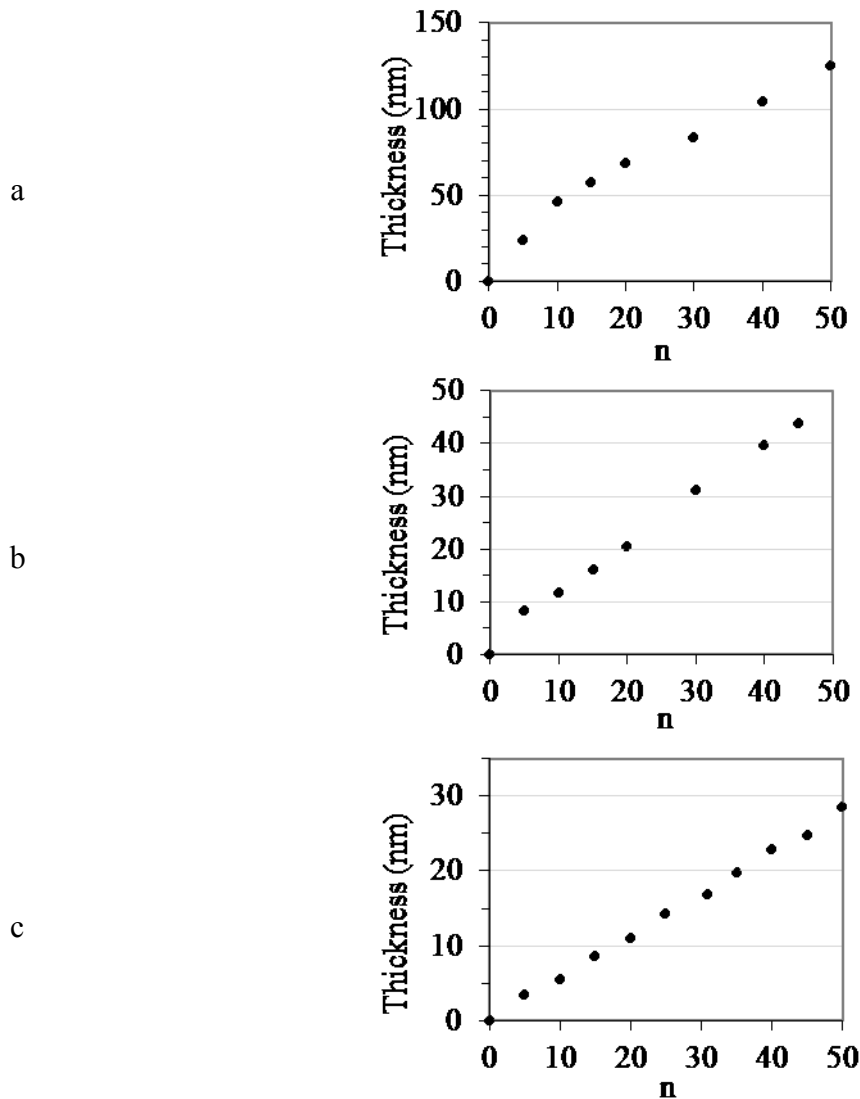


Figure 32. Thickness, measured by ellipsometry, as a function of the deposition number n of (a) $(bPEI-cx-PSS)_n$ film built with $bPEI-PSS$ complexes aqueous solution at a molar $bPEI/PSS$ ratio of 50 in monomer, (b) $(PDADMA-cx-PSS)_n$ film built with $PDADMA-PSS$ at a molar $PDADMA/PSS$ ratio of 0.24 and (c) $(PAH-cx-PSS)$ film built with $PAH-PSS$ at a molar PAH/PSS ratio of 2. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated $Si/SiO_2/(bPEI-al-PSS)_2$ wafer substrates.

Morphology of $bPEI-cx-PSS$, $PDADMA-cx-PSS$ and $PAH-cx-PSS$ films was monitored by AFM in tapping mode (Figure 33). In all cases, the film covers the entire substrate after 50 deposition steps. The films seem granular but depending on the polyelectrolytes complexes used, the size of the grains is different. The rms roughness is extending from ca. 10 nm for $PDADMA-cx-PSS$ and $PAH-cx-PSS$ films to less than 0.5 nm for the $bPEI-cx-PSS$ films. Interestingly, these surface morphologies differ from the ones obtained for traditional alternate films of the same composition (see II.B.1.g.4). So, using the 2-in-1 method, different nanotextures can be tailored from different complexes, which is valuable, since some applications like sensors need high exchange surfaces, while others prefer lower ones.

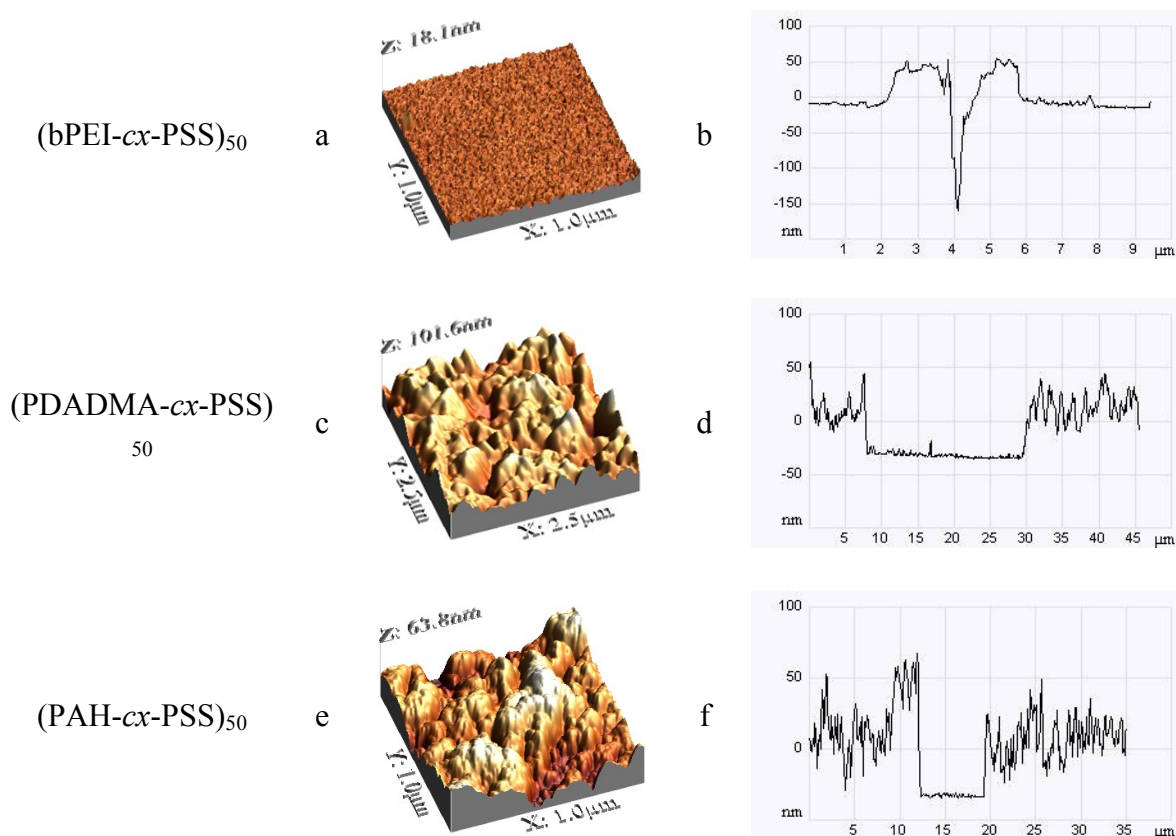


Figure 33. Tapping-mode AFM 3D-height images ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) and the respective section of the height-image after scratching of spin-coated (a) (bPEI-cx-PSS)₅₀ film built with bPEI-PSS complexes aqueous solution at a molar bPEI/PSS ratio of 50 in monomer, (c) (PDADMA-cx-PSS)₅₀ film built with PDADMA-PSS at a PDADMA/PSS molar ratio of 0.24 and (e) (PAH-cx-PSS)₅₀ film built with PAH-PSS at a PAH/PSS molar ratio of 2. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO₂/(bPEI-al-PSS)₂ wafer substrates.

As for the PEDOT-PSS case, when carefully analyzing the different AFM images, it appears that the films are composed of small particles or particle aggregates that are more or less interpenetrated (see II.B.1.g.1). The lateral size of these particles or particle aggregates correlates fairly well with the mean size of the particles measured by dynamic light scattering in solution (Table 2).

Polycation-PSS complex	Liquid: particle mean size (nm) (*)	Film: lateral particle mean size (nm) (**)	Liquid: particle aggregate mean size (nm) (*)	Film: lateral particle aggregate mean size (nm) (**)
bPEI-PSS (bPEI/PSS = 50)	31±4	40±9	-	-
PDADMA-PSS (PDADMA/PSS = 0.24)	230±60	270±50	1000±400	800±400
PAH-PSS (PAH/PSS = 2)	160±40	90±20	600±200	240±80

Table 2. Mean size of particle and particle aggregate of polycation-PSS complex: () in the liquid solution or suspension, measured by DLS; (**), in the film built on precoated Si/SiO₂/(PEI-alt-PSS)₂ wafer substrate, measured by tapping mode AFM. The polycation/PSS ratios given between brackets are the molar polycation to PSS monomer ratios. Size uncertainties are expressed as standard deviations (calculated over 15 values in the liquid samples and over 10 values in the film samples).*

In the case of bPEI-*cx*-PSS, the thickness of the particles is on the order of 1-2 nm, whereas for PDADMA-*cx*-PSS and PAH-*cx*-PSS, it is on the order of 10-30 nm. The difference in thickness between bPEI-*cx*-PSS and the two other systems may be due to the fact that PEI is a branched polyelectrolyte so that the complexes that it forms with PSS are much less dense than those between a linear polycation and a linear polyanion. The same argument may also explain the difference in morphology between the bPEI-*cx*-PSS film whose roughness is small (0.5 nm for a film of 150 nm thickness) compared to that of the two other systems (ca. 7 nm for films of 50 nm thickness). Indeed, the fact that bPEI is branched does not allow for a tight interaction between bPEI and PSS so that the film should behave more or less like a liquid. This is further supported by the softness experienced during tapping mode AFM analysis (see self-healing behavior of the scratches like in [Figure 33 b](#) and hardly avoidable indentation during scanning like in II.B.1.g.1.2). This somewhat liquid behaviour is then similar to what was observed for the PEDOT-PSS case. On the contrary, for linear polyanions and polycations, where the interactions are strong, as it is expected for PSS-PAH and in a smaller extent for PDADMA-PSS, the mobility of the polyelectrolytes should be more reduced and the small particles composing the films should behave more or less like small solids particles. To gain deeper insight in the 2-in-1 method, the influence of different parameters was studied. First, the polycation/polyanion molar monomer unit ratio (designated as polycation/polyanion ratio) introduced in the liquid was varied for the PDADMA/PSS and bPEI/PSS systems. [Figure 34](#) summarizes the film growth rate (in nm/deposition number) of PDADMA-*cx*-PSS films obtained at different initial polycation/polyanion ratio. The growth rate was calculated in the linear growth regime (a growth rate equalling zero meaning the film could not be constructed). The bell-shaped curve obtained indicates that the PDADMA/PSS ratio has a great influence on the film construction, with a maximum growth rate of 0.9 nm/deposition number obtained at PDADMA/PSS ratio of about 0.2. For smaller or higher ratios, the growth rate is diminished, and the film no longer builds for ratio over approximately 10.

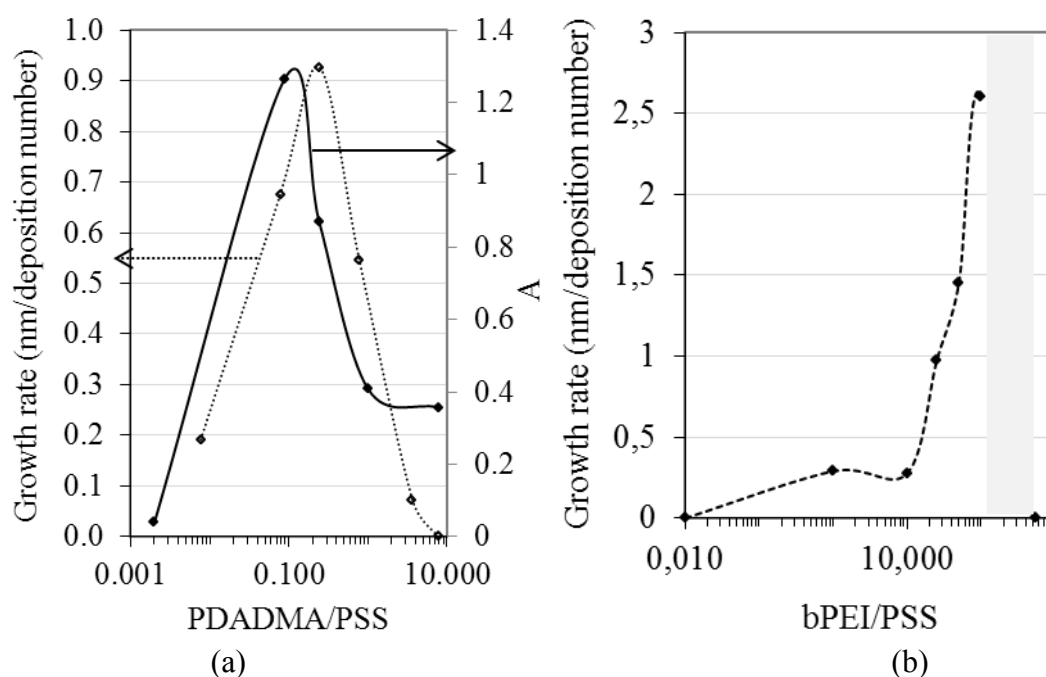


Figure 34. (a) Evolution (empty diamond-shaped symbols) of the PDADMA-cx-PSS film growth rate, measured by ellipsometry and (filled diamond-shaped symbols) of the PDADMA/PSS liquid turbidity A , measured at 1 h by UV-vis spectroscopy at 500 nm as a function of the PDADMA/PSS ratio initially introduced in the complexes liquid. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-al-PSS})_2$ wafer substrates. (b) Evolution of bPEI-cx-PSS film growth rate, measured by ellipsometry, as a function of the bPEI/PSS ratio initially introduced in the liquid. In the shaded region, a hardly reproducible and nonregular film buildup occurs. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-al-PSS})_2$ wafer substrates. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

A similar influence of the bPEI/PSS ratio was found on the bPEI-cx-PSS film growth rate (Figure 34 b). For overly small bPEI/PSS ratios (from 0.010 to 10), the film hardly builds up at all. At higher ratio between 10 and 100, a linear buildup is obtained with an increase of growth rate with the bPEI/PSS ratio (with a maximum growth rate of 2.6 nm/deposition number). If the bPEI/PSS ratio exceeds 100, no regular but rather an abrupt buildup is observed: the film thickness jumps to a high thickness of approximately 180 nm within less than 10 deposition steps and then stagnates or even diminishes. At a ratio of 540, no film buildup is observed at all. For a linear and a controllable 2-in-1 bPEI-cx-PSS film construction, it is thus advisable to maintain the bPEI/PSS ratio between 10 and 100.

To better understand the origin of the polycation/polyanion ratio influence on the 2-in-1 film buildup, we quantified the turbidity of the PDADMA/PSS liquid used for the different buildups. The turbidity allows measurement of the presence of nonsoluble complexes, which belong to a new phase and thus diffuse incoming light. Figure 34 a also plots the turbidity of the spin-coated liquid, measured by UV-vis spectrophotometry at 500 nm (a wavelength where neither PDADMA nor PSS absorb) as a function of the PDADMA/PSS ratio. The absorbance curve coincides within experimental errors with the growth rate curve (Figure 34 a), indicating a strong correlation between the structure of the liquid used for the film construction and the structure of the film itself. Hence, the presence of insoluble

PDADMA-*cx*-PSS complexes in the deposited solution allows film buildup by spin-coating using the 2-in-1 method. In the case of the bPEI-*cx*-PSS system, the 2-in-1 method can be applied even if no visually detectable turbidity is observed for the entire tested ratio domain. Yet this does not imply that no polyanion/polycation complexes form in solution, only that they are of too small size. In the case of bPEI-*cx*-PSS they are on the order of 30 nm as measured by dynamic light scattering. Consequently, the phase¹³⁰ or turbidity diagrams¹³¹ that have already been established for many polyelectrolyte complexes may predict well the possibility of film buildup using the 2-in-1 method. This should accelerate the development of its use in the sense that, where coacervation has been detected, the 2-in-1 method might be applied with a good probability.

The dipping-and-drying process was compared to the spin-coating process (see II.B.1.g.2). No bPEI-*cx*-PSS films can be obtained with the dipping-and-drying process, whereas PDADMA-*cx*-PSS films are successfully deposited by this process but with a lower growth rate. Hence, the deposition process can affect the success of the 2-in-1 method. In our spin-coating process, the solution is deposited in large excess on the whole surface of the substrate and spinning is started. The liquid is then first removed by the centrifuge force until the liquid film thickness reaches a critical size, which is of the order of a few micrometers.¹³² Once this critical thickness has been reached, the solution is entirely removed by evaporation of the solvent (water in our case) due to spinning. We never observed any film breakage during the whole procedure, and we ended with a dry film. When the spin-coating was performed in a humid atmosphere (closing the spin-coater), the film construction was much slower, indicating the importance of the drying step. By contrast, in the dipping-and-drying process, the excess material is first removed by drainage. The excess solution is then removed by a strong nitrogen stream so that not only the solvent, but also the complexes are evacuated, leading eventually to smaller film thicknesses. Yet, even in this case drying is absolutely necessary for the film to build up. For both bPEI-*cx*-PSS and PDADMA-*cx*-PSS systems, the film did not construct in the QCM apparatus where neither drying nor spinning take place (see II.B.1.g.3) confirming the key role of drying. Intermediate rinsing steps affects the 2-in-1 film buildup (see II.B.1.g.5). On one hand, the bPEI-*cx*-PSS film builds up with a loss of construction linearity. On the other hand, the PDADMA-*cx*-PSS film builds up with a slower growth rate. Furthermore and contrary to the PEDOT-*cx*-PSS case, when 2-in-1 films of bPEI-*cx*-PSS with a bPEI/PSS ratio of 50 or PDADMA-*cx*-PSS with a PDADMA/PSS ratio of 0.24 or PAH-*cx*-PSS with a PAH/PSS ratio of 2 are totally immersed in pure Millipore water for one hour, their thickness decreases only in a limited way (8 %, 17 % and 5 % thickness reduction respectively, for films obtained after 50 depositions). This demonstrates the good stability of these 2-in-1 films in water.

Knowing the key roles of the polycation/polyanion ratio and the drying and the rinsing steps, we can rationalize the success of the 2-in-1 method. During the deposition, which occurs under kinetic control (see, for example, the influence of the order of introduction of PEI and PSS in the Experimental Section or that of the deposition process –spin-coating vs. dipping-and-drying), the complexes and the complex aggregates present in the deposited liquid attach to the substrate by electrostatic interactions between the surface and the local charges present in the complexes. During the drying step, through spin-coating or N₂-stream, a reorganization of the deposited polyelectrolytes occurs that enables further complex or complex aggregates deposition. Without this reorganization, the film cannot build up. If the exact nature of this reorganization remains unclear, some phenomena can, however, be hypothesized. The reorganization could consist of a sole polyelectrolyte chain reorientation, which would produce a surface charge distribution more compatible with the next complexes to be deposited. It could also involve more vigorous global polyelectrolyte chain movements, permitted by the shear force due to the air movement and/or by the centrifugal force in the

spin-coater, which here again would render charge compatibility with the next complexes to be deposited more satisfactory.

e. Conclusion

We have introduced a new 2-in-1 method of deposition of polyelectrolyte film consisting of successive depositions of the same liquid containing the polyelectrolyte complexes and complex-aggregates. This method allows control the thickness at the nanometric scale to obtain thin polyelectrolytes films (<100 nm approx.). By an analogy with the traditional alternate lbl method, parameters like ionic strength¹³³ or pH¹³⁴ should most probably influence the 2-in-1 films buildup, enabling, for example, higher growth rates, if needed. Moreover, the surface morphologies of the 2-in-1 films can be different to the ones obtained with the traditional alternate lbl method for the same polyelectrolyte pair and with the same composition. It seems to appear that when the particles composed of polyanion/polycation complex aggregates in solution are more or less liquid (case of PEDOT-PSS and bPEI-PSS) the 2-in 1 method leads to smooth films. On the other hand, when these particles are more or less solid (case of PDADMA-PSS and PAH-PSS), the resulting films are much rougher. Yet this conclusion needs to be further investigated. The 2-in-1 method offers new potentialities for the implementation of lbl film. From an industrial point of view, it simplifies the design of the equipment needed: it only takes a sole fluid circuit for a sole solution as well as the control of the deposition parameters, which do not need to be doubled. This new method is also promising to the numerous PEDOT-PSS users in the organic electronics domain, as it opens reproducible nanometric thickness control of very smooth films. Finally and above all, the 2-in-1 method enables the deposition of a unique complex, which is fundamental if it is the only species to be deposited and/or if this complex cannot be separated into its constituents. As so, the method outstrips the traditional one by avoiding the necessity of alternate deposition of positively and negatively charged species. This might be particularly valuable for the deposition of biological complexes formed by charged subunits, as polyelectrolyte/protein and polyelectrolyte/DNA complexes. Hence, the 2-in-1 method will take the advantage of the high amount of knowledge from the traditional alternate lbl method, but at the same time, it will be able to go beyond the bonds of tradition.

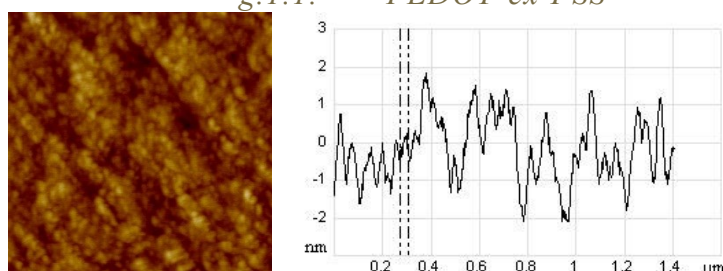
f. Acknowledgements

CdSA was supported by the French “Ministère de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et de la Vie associative” and by the French “Agence Nationale de la Recherche” (ANR-10-BLAN-0818 "Biostretch"). Thanks to Mohammad El Hajj Hassan for his contribution to UV-vis spectroscopic data collection.

g. Supporting information

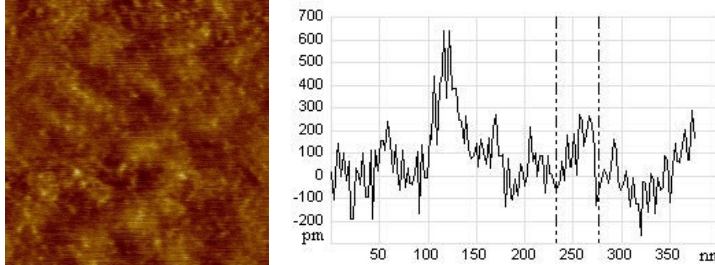
g.1. Lateral grain size of deposited complexes

g.1.1. PEDOT-cx-PSS



The section along the diagonal of the above 2D-height AFM image of a $(\text{PEI-}alt\text{-PSS})_2 (\text{PEDOT-}cx\text{-PSS})_{50}$ film was used to measure deposited PEDOT-PSS lateral grain size. The lateral grain size (estimated by the horizontal distance between two vertical dashed lines as depicted on the section image) obtained is 41 ± 9 nm (standard deviation on ten measurements).

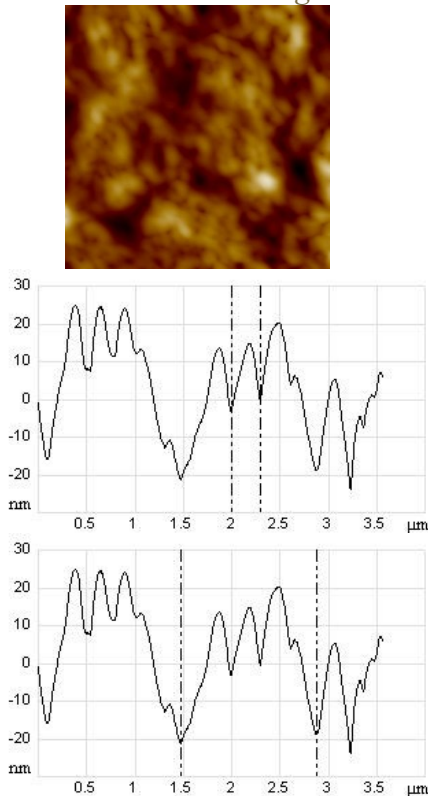
g.1.2. *PEI- cx -PSS (PEI/PSS = 50)*



Sections along the diagonal of the above 2D-height AFM image of a $(\text{PEI-}alt\text{-PSS})_2 (\text{PEI-}cx\text{-PSS})_{50}$ film were used to measure deposited PEI-PSS lateral grain size. It must be emphasized that for this system, nice AFM images were harder to obtain. The softness of the film explains the high scanning speed needed (4 Hz) and also the appearance of the scanning lines (small vertical cuts on the section image) due to slight film nanoindentation.

Lateral grain size: 40 ± 9 nm (standard deviation on ten measurements).

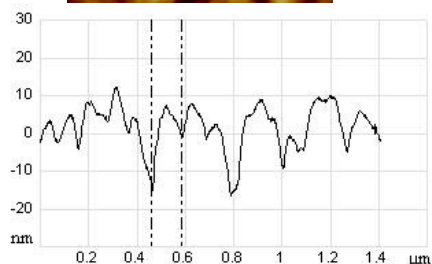
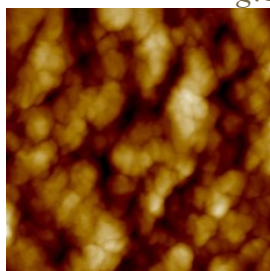
g.1.3. *PDADMA- cx -PSS (PDADMA/PSS = 0.24)*



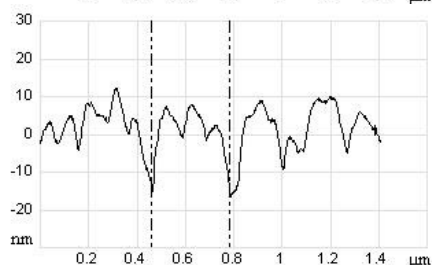
Lateral grain size: 270 ± 50 nm
(standard deviation
on ten measurements).

Lateral aggregate size:
 800 ± 400 nm
(standard deviation
on ten measurements).

g.1.4. PAH-cx-PSS (PAH/PS = 2)



Lateral grain size: 90 ± 20 nm
(standard deviation
on ten measurements).



Lateral aggregate size:
 240 ± 80 nm
(standard deviation
on ten measurements).

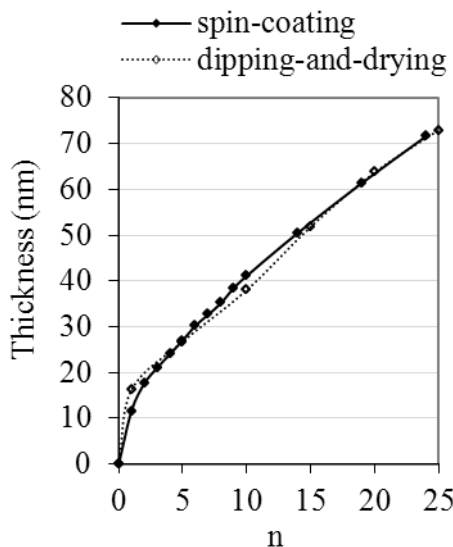
g.2. Spin-coating vs. dipping-and-drying

Following 2-in-1 dipping-and-drying process was iteratively conducted:

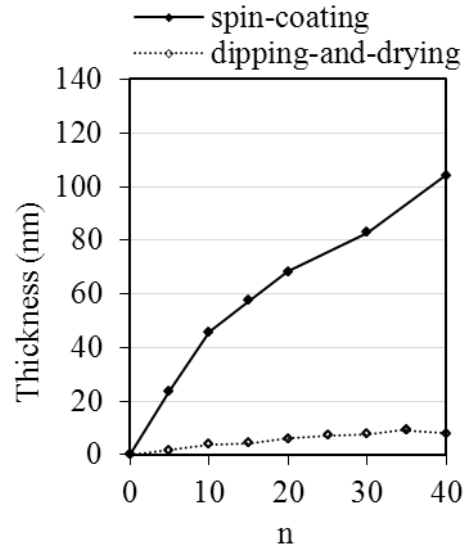
- dipping the sample into the polyelectrolyte complex liquid system during 3 min;
- drying the sample under a nitrogen stream.

In the following figures, ellipsometric thickness of the samples is given as a function of deposition number n , for PEDOT-cx-PSS (A), PEI-cx-PSS with solution molar monomer unit ratio 50 (B) and PDADMA-cx-PSS with solution molar monomer unit ratio 0.24 (C).

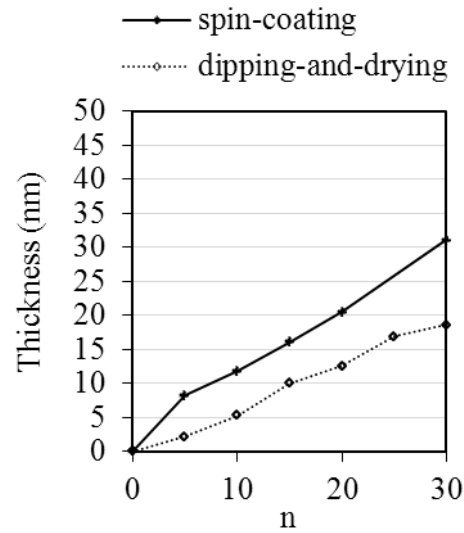
g.2.1. PEDOT-cx-PSS



g.2.2. *PEI-cx-PSS*



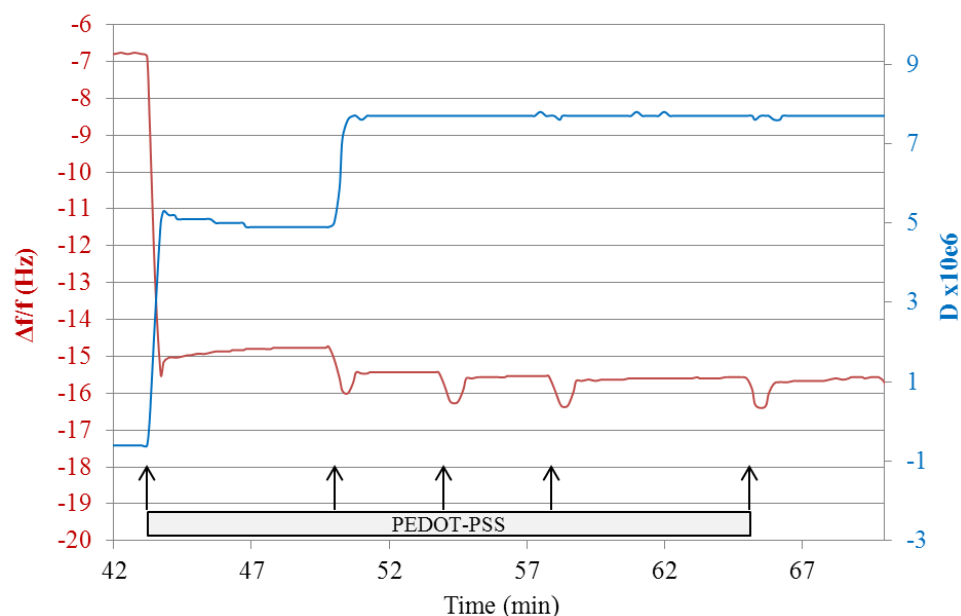
g.2.3. *PDADMA-cx-PSS*



g.3. *QCM film buildup*

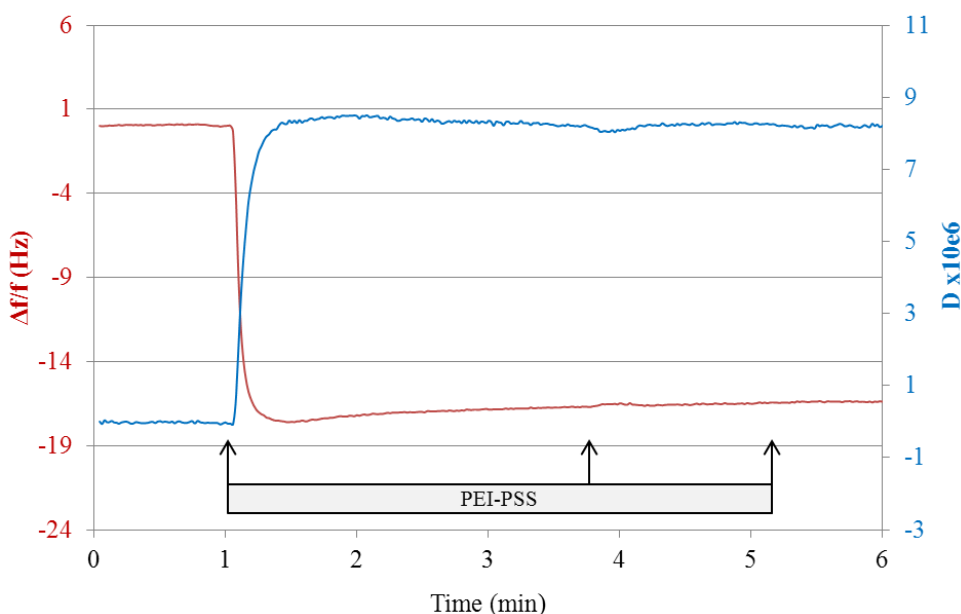
Following figures depict the relative frequency change $\Delta f/f$ (calculated from the 3rd harmonic) and the dissipation factor D (calculated from the same harmonic) as a function of time during the QCM experiment.

g.3.1. PEDOT-*cx*-PSS



After one successful PEDOT-*cx*-PSS deposition, the next four PEDOT-*cx*-PSS depositions failed (each PEDOT-*cx*-PSS deposition is marked with an arrow). Note that the PEDOT-*cx*-PSS layer was deposited over necessary (PEI-*al*-PSS)₂ precursor layers (deposition of PEDOT-*cx*-PSS on the bare Au quartz crystal failed).

g.3.2. PEI-*cx*-PSS

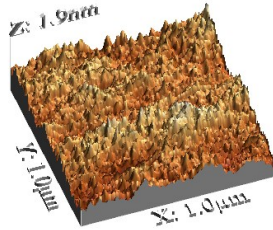


After one successful PEI-*cx*-PSS deposition on the bare Au quartz crystal, the next two PEI-*cx*-PSS depositions failed (each PEI-*cx*-PSS deposition is marked with an arrow).

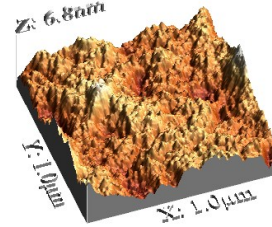
g.4. Morphologies of 2-in-1 vs. alternate samples

g.4.1. PEI-PSS

a



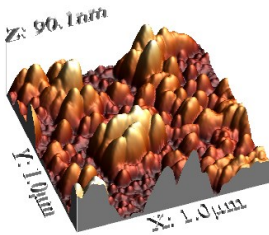
b



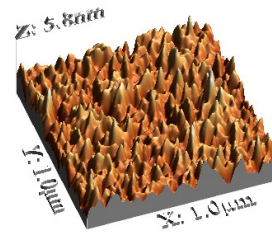
*Spin-coated PEI and PSS films: 3D-height image of samples
a: 2-in-1 film: (PEI-al-PSS)2 (PEI-cx-PSS)50 with PEI/PSS = 50;
b: alternate film: (PEI-al-PSS)2 (PEI-al-PSS)25 with PEI/PSS = 5.*

g.4.2. PDADMA-PSS

a



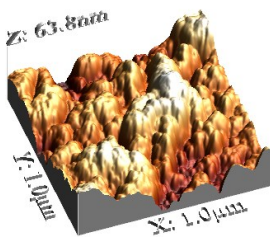
b



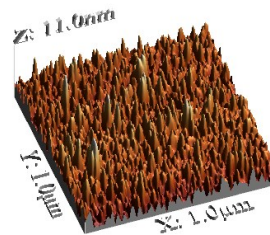
*Spin-coated PDADMA and PSS films: 3D-height image of samples
a: 2-in-1 film: (PEI-al-PSS)2 (PDADMA-cx-PSS)50 with PDADMA/PSS = 0.75;
b: alternate film: (PEI-al-PSS)2 (PEI-al-PSS)25 with PDADMA/PSS = 0.75.*

g.4.3. PAH-PSS

a



b



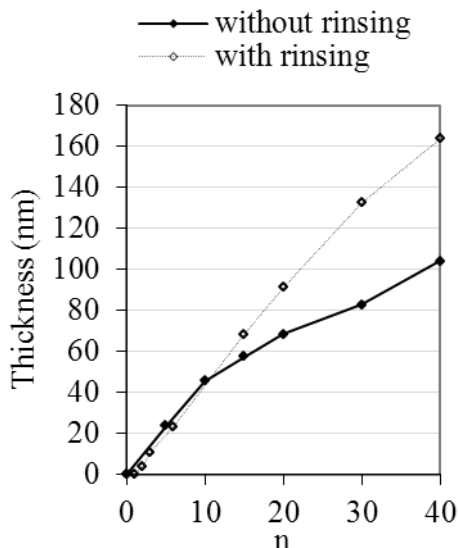
*Spin-coated PAH and PSS films: 3D-height image of samples
a: 2-in-1 film: (PEI-al-PSS)2 (PAH-cx-PSS)50 with PAH/PSS = 2;
b: alternate film: (PEI-al-PSS)2 (PAH-al-PSS)25 with PAH/PSS = 2.*

g.5. The effect of rinsing in the spin-coating procedure

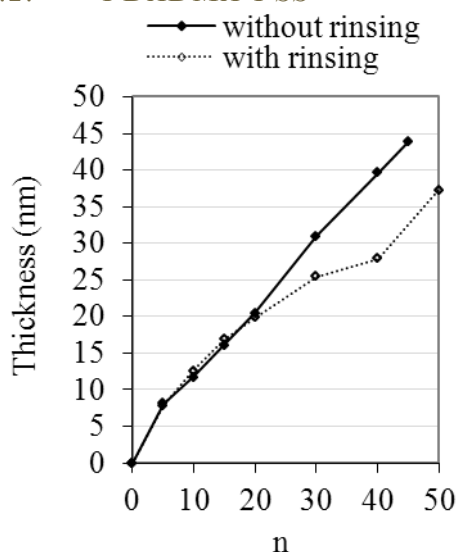
Following procedure was iteratively conducted to study the effect of rinsing:

- spin-coating the polyelectrolyte complex liquid system in the usual conditions;
- spin-coating water in the same conditions.

g.5.1. PEI-PSS



g.5.2. PDADMA-PSS



2. CARACTÉRISATION DES POLYÉLECTROLYTES UTILISÉS

Le PSS, le PDADMA et le bPEI utilisés dans les constructions de multicouches décrites dans la partie précédente ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique avec une détection en spectrométrie UV, en réfractométrie différentielle et en diffusion de la lumière multi-angles. Les résultats de ces analyses sont donnés dans l'annexe 3.

Si le PSS peut être considéré comme un polyélectrolyte presque modèle, le bPEI et le PDADMA ne le sont pas du tout.

C. FILMS 2-EN-1 DE PEDOT-PSS SUR SUBSTRATS RIGIDES

1. PROBLÉMATIQUE

Dans cette partie est décrite la construction de différents types de films 2-en-1 contenant du PEDOT-PSS et déposés sur des surfaces-modèles rigides. Ces surfaces-modèles rigides doivent être lisses et avec une chimie de surface compatible avec le dépôt des espèces chimiques envisagées. En effet, il s'agit dans cette partie d'étudier la construction des films, sans souci supplémentaire d'adhésion sur le substrat. En fonction de la méthode de caractérisation envisagée, des wafers de silicium, des lames de verre ou enfin des lames de quartz ont été utilisés : substrats classiques et pour lesquels la problématique d'adhésion de films de polyélectrolytes est déjà résolue. Ces substrats sont tous naturellement porteurs de charges de surface négatives¹³⁵ et le dépôt de polycations sur ceux-ci est donc en général directement possible. Dans le cas où il s'agit de déposer un polyanion, il suffit de démarrer la construction par un système d'amorçage constitué par une couche de polycation, puis de déposer ensuite le polyanion, par application directe de la méthode cpc.

Sur ces substrats sont étudiées les nanoconstructions de films 2-en-1 de PEDOT-PSS (cf. II.C.2), puis de films composites formés de PEDOT-PSS incrustés de nanoparticules d'or (Au Np) (cf. II.C.4). Ces deux types de films présentent l'intérêt d'être complémentaires : l'un est semi-conducteur avec une conductivité élevée (PEDOT-PSS seul), l'autre est, a priori, plus conducteur (PEDOT-PSS avec Au Np). La possibilité de nanoconstruction de chacun de ces films est des plus intéressantes puisqu'ensuite, par application de la puissance de la méthode cpc, tout film de composition et de structure intermédiaire peut a priori s'en déduire.

2. FILMS 2-EN-1 DE PEDOT-PSS

L'étude fine de l'influence de différents paramètres sur la construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS a été réalisée et va être soumise à publication (*Synthetic Metals*) : elle est décrite, telle que prête à soumission en II.C.2.a.

Ensuite, une étude de la reproductibilité de la construction 2-en-1 de nanofilms de PEDOT-PSS est donnée en II.C.2.b.

Enfin, un point est fait sur l'utilisation des méthodes de caractérisation des films 2-en-1 de PEDOT-PSS (cf. II.C.3).

a. Paramètres d'influence

PEDOT-PSS based 2-in-1step-by-step films: a refined study

Christine de Saint-Aubin^{1}, Mohammad El Hajj Hassan¹, Philippe Kunemann¹, Tilia Patois², Boris Lakard², Roxane Fabre³, Joseph Hemmerlé³, Pierre Schaaf³, Michel Nardin¹, Marie-France Vallat¹*

¹Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR 7361 – UHA, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse cedex, France.

²Centre National de la Recherche Scientifique, Institut UTINAM, UMR 6213 – Université Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon cedex.

³Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, U1121, 11 rue Humann, 67085 Strasbourg cedex, France.

a.1. Abstract

The fine influence of several key parameters onto the recently reported 2-en-1 step-by-step construction of PEDOT-PSS nanofilms by spin-coating is investigated by laser ellipsometry, UV-vis-NIR spectrometry, tapping-mode AFM and 4-point probe conductimetry following van der Pauw geometry. First, higher film thicknesses are obtained under good ventilation during deposition. Then, the linearity of the film thickness with respect to the PEDOT-PSS deposition number is maintained by a thermal treatment at 150 °C during 30 min, showing that the 2-in-1 deposition method is compatible with the thermal annealing steps used in the electronic devices containing PEDOT-PSS. Moreover, the concentration of the PEDOT-PSS suspension used for the deposition exerts major influence on the film buildup rate, with a minimum one needed for the method to process at reasonable pace. Finally, analogously to what is known for films obtained by a sole deposition, the conductivity of 2-in-1 PEDOT-PSS nanofilms is shown to behave differently at ambient to high temperature (100 °C) than at the lower temperatures where the conductivity studies are usually made. All these results will be precious for the construction of devices using a PEDOT-PSS film whose thickness has to be controlled reproducibly at the nanoscale.

a.2. Introduction

PEDOT-PSS is one of the key substances in the spreading field of organic electronics. Thanks to its good conductivity, relative transparency and air stability, its films obtained from aqueous suspensions are used in many devices of organics electronics like organic light emitting diodes (OLEDs)¹³⁶, organic solar cells (OSCs)¹³⁷ or organic field effect transistors (OFETs)¹³⁸.

In these devices, very thin submicrometric films of PEDOT-PSS are needed. In OSCs, the need for transparency imposes a first upper limit to the thickness of the PEDOT-PSS buffer layer, which must not exceed 100 nm.⁵⁰ Moreover, in a recently proposed OSC¹³⁷, the PEDOT-PSS layer thickness has not only to be submicrometric but very precisely tailored to embed only partially the gold nanoparticles (Au Nps) deposited on the indium-tin oxide (ITO) electrode of the OSC. Otherwise, the Au Nps could not simultaneously assume their two roles i.e. near-field enhancer of the exciton generation and dissociation in the active layer as well as hole carrier extraction enhancer at the ITO electrode.

Consequently, the methods classically used for constructing PEDOT-PSS films like simple casting^{136,125,139,49,140}, spin-coating^{137,141,142,143,106,124,144}, spraying¹⁴⁵ or ink-jet printing¹⁴⁶ have to be turned into controllable and reproducible ones at the nanometric scale, with the main parameters identified and elucidated. However, apart from general considerations like that the thickness of a PEDOT-PSS film can be easily varied using different spin-coating speeds¹⁴⁵, there is still a need for fine studies about the deposition parameters of PEDOT-PSS during nanometric film buildup.

Moreover, properties like the conductivity of such films have to be known in conditions close to the ones applied during device utilization, that is to say approximately between 300 and 400 K. Yet, most of the PEDOT-PSS film conductivity studies were done under 300K^{140,49,141,147} to bring theoretical light onto the electronic transport mechanism and they were seldom done over ambient temperature¹⁴³.

In a previous study, we proposed to cast new light about PEDOT-PSS films by considering them with the point of view of layer-by-layer obtained polyelectrolyte multilayers.¹⁰⁶ PEDOT-PSS films have indeed to be considered like polyelectrolyte films where PEDOT is the positively charged oligomeric electrolyte and PSS the negatively charged polyelectrolyte (see [Figure 35](#) for the formulae of these two compounds), both being simultaneously deposited during step-by-step film buildup. As this 2-in-1 buildup fulfills the need for nanometric PEDOT-PSS films with controlled thickness, we decided to refine its study.

Firstly, we wanted, for this buildup, to extend the knowledge about the key roles of the strongly related drying conditions and spin-coating speed as well as to study the possible effect of a thermal annealing. As in our previous work, the PEDOT-PSS films were built via spin-coating but the results obtained have implications beyond this archetypal technique, for example for the now clearly emerging ink-jet printing. Secondly, we characterized the evolution of the conductivity of the films with temperature and this over room temperature. The PEDOT-PSS films were characterized by laser ellipsometry, UV-vis spectrometry, 4-points probe conductivity measurements, atomic force microscopy (AFM) and transmission electronic microscopy (TEM).

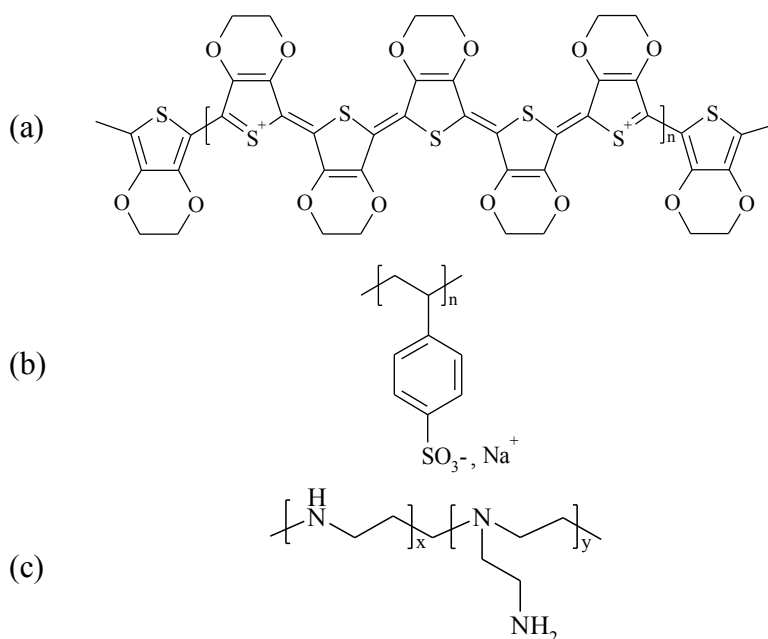


Figure 35. Chemical formulas of the polyelectrolytes used in the present work: PEDOT (a), PSS (b), bPEI (c).

a.3. Experimental section

a.3.1. Materials

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT-PSS) 1.3 wt % dispersion in H_2O (conductive grade), poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) ($M_w \sim 70,000 \text{ g.mol}^{-1}$) and branched poly(ethylene imine) (bPEI) solution ($M_w \sim 750,000 \text{ g.mol}^{-1}$; 50 % (w/v) in H_2O) were purchased from Aldrich. All the products were used as received. The formulae of the different products are shown in Figure 35. Water purified via reverse osmosis (Millipore Elix system, min. $5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, max. $15 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) was the solvent used for all experiments. Phosphorus n-doped [100] oriented silicon wafers were obtained from Mat Technology (Morangis, France). Soda-lime microscope glass slides were bought from Carl Roth (Lauterbourg, France). Quartz slides were obtained from Hellma (Paris, France).

a.3.2. Preparation of substrates

Three kinds of substrates were used, silicon wafers, glass and quartz slides. Silicon-oxide-on-silicon substrates were prepared by cutting silicon wafers to approximately $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ pieces, rinsing them with cyclohexane and drying them under a nitrogen

stream. This cleaning was sufficient because of the buffering role of the precursor layers (see below) directly deposited on the substrate. Glass substrates were obtained by cutting microscope glass slides to 13 mm × 27 mm pieces, rinsing them with cyclohexane and drying them under a nitrogen stream. Quartz slides were cleaned in the same manner than glass slides.

a.3.3. Preparation of spin-coated films

A TP6000 with CT60 controller (Karl Suss, Saint Jeoire, France) spin-coater was used for the preparation of the spin-coated films.

(bPEI)₁ or (bPEI-al-PSS)₂ Precursor layers

Depending on the chosen substrate, underlying precursor layers built by alternate depositions of bPEI and PSS aqueous solutions are sometimes needed to allow for the deposition of the PEDOT-PSS film onto the substrate. As explained in our previous study¹⁰⁶, at least one bPEI precursor layer is necessary for the film buildup on the silicon wafer, as shown by the failure of PEDOT-PSS deposition on the bare substrate. A system combining alternate deposition of bPEI and PSS can be used instead of the sole bPEI layer with no modification on the further PEDOT-PSS deposition. For the glass substrate, as we found out finally, no precursor layers are needed but of course, they can be used, especially when comparisons on different substrates of exactly the same films are needed.

To construct these precursor layers, a 0.6 mg/mL ultrasonicated aqueous solution of the positively charged bPEI (pKa=8,2-8,3¹¹⁴) was manually spread over the whole surface of the negatively charged substrate and immediately spin-coated during 30 s at 5000 rpm, with an initial acceleration of 5000 rpm/s. This procedure constituted the (bPEI)₁ precursor system. For certain samples, a 0.7 mg/mL solution of the negatively charged PSS (pKa=1³⁸) was then deposited in the same manner, without any intermediate rinsing or further drying. The whole procedure was repeated to obtain precursor layers designated as (bPEI-al-PSS)₂, “al” meaning that the two substances, bPEI and PSS, were alternatively deposited¹⁰⁶. In other words, (bPEI-al-PSS)₂ represents a system where bPEI, PSS, bPEI and finally PSS were successively deposited.

(Precursor layers) (PEDOT-cx-PSS)_n films

A 0.25 wt % PEDOT-PSS dispersion, obtained by diluting the commercial one, was spread over the whole surface of a precursor layer covered substrate and spin-coated in the same manner as for the precursor layers. At low spin-coating rotational speed (1000 rpm), the sample was additionally dried in a nitrogen-stream. The process was repeated *n* times to reach a system designated as (PEDOT-cx-PSS)_n: “cx” meaning that the PEDOT-PSS *complex* was deposited *n* times¹⁰⁶. Because both positive and negative species were simultaneously present in the unique mixture used for the film buildup, we named this step-by-step method the *2-in-1 method*.¹⁰⁶ Following this nomenclature, the entire deposited system, including the precursor one if needed, was designated as (precursor layers) (PEDOT-cx-PSS)_n, with *(precursor layers)* referring to either bPEI or (bPEI-al-PSS)₂ and *n* referring to the *deposition number*. We intentionally avoid calling *n* the “layer number”, because *n* does not necessarily at all describe the deposition of a complete monolayer of matter. When the effect of a thermal annealing on the film was investigated, the final (precursor layers) (PEDOT-cx-PSS)_n sample was heated à 150 °C during 30 min on a hot plate in ambient air.

a.3.4. Characterization

Ellipsometry

Null ellipsometric measurements were performed using the Multiskop (Optrel GBR, Berlin, Germany), operating at 532 nm at a 70° angle of incidence, with a beam spot of 0.6 mm. Measurements were made at six different spots on each sample, the data being acquired by the Optrel software “Multi”. The data were treated with the Optrel software “Elli”. The model used to calculate the thickness and the real refractive index N of the studied polyelectrolyte system was composed of four layers: a silicon layer with a refractive index of $N = 4.1501$ (real) and $k = 0$ (imaginary), a silicon oxide layer with $N = 1.4607$ and $k = 0$ and a thickness determined for each new sample, the studied polyelectrolyte system layer with $k = 0$ and N and the thickness both determined for each new deposition (or else, but only if numerical solving failed, imposing $N = 1.5000$ and $k = 0$) and finally an air layer with $N = 1.0000$ and $k = 0$.

UV-vis-NIR spectroscopy

UV-vis-NIR absorption of the samples was investigated using Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA) and Evolution 220 (Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France) spectrometers. The samples were deposited on respectively microscope glass substrates or on quartz slides; these were respectively taken as references.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Tapping mode AFM images in air were acquired on Multimode Scanning Probe Microscopes Dimension 3000 and Nanoscope IV (Digital Instruments Veeco Technology group, Plainview, USA) to study the morphology, rms (root mean square) roughness R_q and thickness of the constructed films. Nanoworld Arrow-NC silicon probes (radius of curvature < 10 nm) were used for imaging the samples. Imaging was done at a fixed scan rate of 1 Hz with a resolution of 512×512 pixels. The obtained images were processed with both Nanoscope 6.13r1 (Digital Instruments, Veeco) and WSxM 3.0 (Nanotec Electronica S.L.) softwares.⁹⁴ The rms roughness R_q was calculated by the Nanoscope software from height images ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ or $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) after prior automatic plane fit and manual third order flattening treatment to remove any tilt and bow artifacts. To measure the thickness of the deposited films, the samples were scratched with plastic micropipet tips and the thickness was obtained with the section tool of the Nanoscope software. Each thickness value is the result of 5 height measurements along the scratch.

Conductivity measurements

Conductivity measurements were done with an in-house four point probe apparatus following the van der Pauw geometry, interfaced with Labview.¹⁴⁸ This apparatus was conceived following the NIST recommendations for 4-points probe measurements.⁹⁹ In particular, the quality of the ohmic contacts was checked for each measure. This quality was quantified by the values of the linear regression coefficients of the Ohm-plot of the 8 resistances used to determine the van der Pauw resistances R_a and R_b .⁹⁹ the measure was only accepted if the mean of all coefficients had a minimum value of 0.999. More about the four point probe apparatus can be found in reference ¹⁴⁸.

a.4. Results and discussion

a.4.1. More about the drying key-steps

First of all, we confirmed the key-role of the drying step following each deposition step¹⁰⁶ by varying the ventilation conditions in the region of the spin-coater around the PEDOT-PSS

film under construction, through variable opening of the apparatus towards ambient air. Figure 36 shows the evolution of the thickness, determined by ellipsometry, of two (PEDOT-*cx*-PSS)_n films built on Si/SiO₂/(bPEI-*al*-PSS)₂ as a function of the number of deposition steps *n*. The first film (circles) was obtained under good ventilation, the second film (triangles) was obtained in a more confined environment.

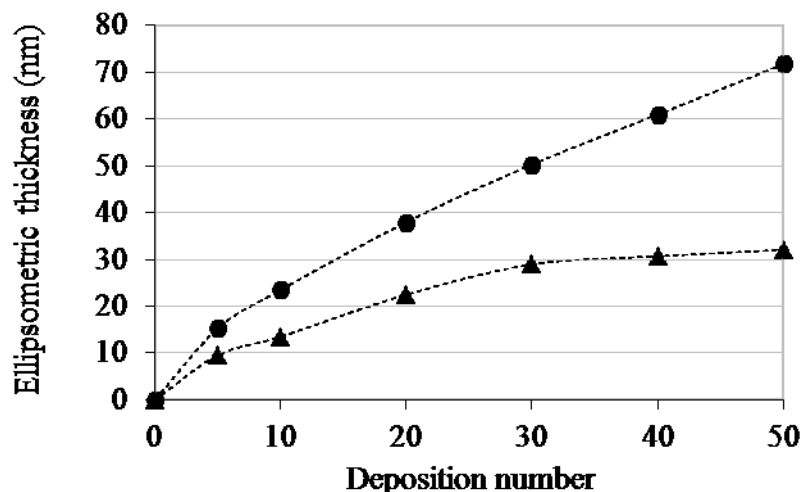


Figure 36. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-*cx*-PSS)_n films built on Si/SiO₂/(bPEI-*al*-PSS)₂ wafers, as a function of the deposition number *n* with variable ventilation conditions: circles: good ventilation; triangles: poor ventilation. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

It can be clearly seen that enough ventilation is indeed necessary for the 2-in-1 film buildup to succeed: at a given deposition number (e.g. 50), the thickness of the film obtained under good ventilation (e.g. 72 nm) is always bigger than the one obtained with poor ventilation (e.g. 32 nm). The consequence is that in these last conditions, the film hardly constructs. We can thus make one step further in our way to explain the key-role of the drying-step in the 2-in-1 deposition method.¹⁰⁶ Under good ventilation, the solvent drying step can take place, which follows the centrifugal expulsion of the big majority of the suspension deposited onto the substrate. Moreover, the adsorption of water on the PSS-shell of the deposited PEDOT-PSS particles becomes then smaller than that existing in a more confined and consequently more rich moisture atmosphere. This has indeed been shown by Okuzaki and co-workers¹²⁵ in their study of water sorption on a PEDOT-PSS film, by means of sorption isotherm analysis. In this study, water adsorption was shown to proceed in two steps under increasing relative water vapour pressure. First, a water monolayer constructs on the highly hydrophilic sulfonates of the external PSS-shell of the deposited PEDOT-PSS. Then, after completion of this first monolayer, water condenses on less active sites or on already adsorbed water molecules, finally reaching the sorption of water on pure water. Hence, we propose that good drying conditions during one spin-coating step of a 2-in-1 PEDOT-PSS film buildup promotes desorption of water from the deposited PEDOT-PSS film, allowing the charged sites on the surface to attract the charged sites of the next PEDOT-PSS particles that will be deposited in the next deposition step.

a.4.2. Non-perturbation of the linearity of the 2-in-1 growth by a final thermal annealing

To reach better overall performance, devices using PEDOT-PSS like photovoltaic cells or organic light emitting diodes (OLEDs) are often thermally annealed at temperatures between approximately 75 to 150 °C.^{124, 144} During these thermal treatments, PEDOT-PSS is known to dry and to change its morphology, reaching a better overall conductivity.^{142, 123, 149} It was thus important to verify that the 2-in-1 PEDOT-PSS film nanoconstruction we proposed was not perturbed by a subsequent thermal treatment. In other words, is the linearity over the deposition number of the 2-in-1 PEDOT-PSS construction maintained even with a final thermal treatment?

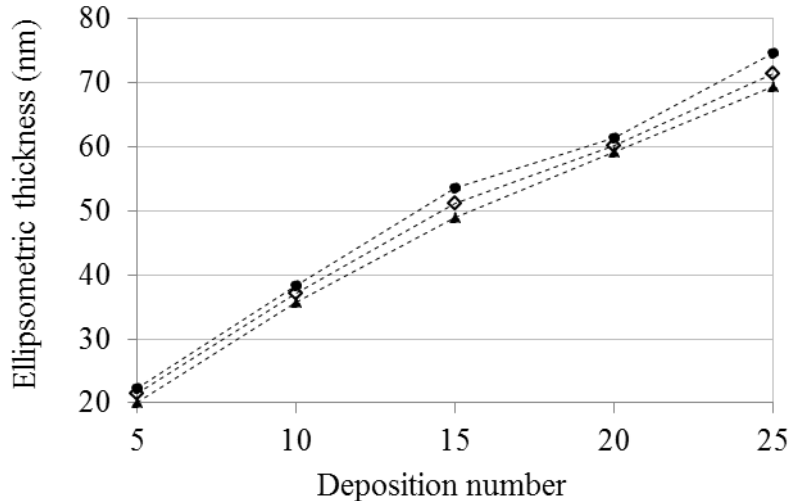


Figure 37. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS)_n films built on Si/SiO₂/(bPEI-al-PSS)₂ wafers, as a function of the deposition number *n*: before thermal annealing (white diamonds); just after 150°C 30 min thermal annealing (black triangles); after 150°C 30 min thermal annealing and 4 days in ambient conditions (black circles). Note that the curves serve only as a guide for the eye.

To answer this question, PEDOT-PSS 2-in-1 films with different deposition numbers were prepared as usual and finally heated at 150 °C during 30 min in ambient air, a thermal treatment mimicking the ones usually applied to devices containing PEDOT-PSS films^{50,150}. The thickness of these films was then immediately measured by ellipsometry, see Figure 37. Compared to the reference films before thermal treatment, the films after thermal treatment seem slightly thinner (1 to 2 nm so near 5 % less thick: this lies within measurement uncertainty but the systematics of the phenomenon still seems to indicate a real tendency to thinning) whereas the linearity of the evolution of the film thickness with deposition number *n* is maintained. After leaving these films in ambient conditions for four days, their thickness was again measured: compared to their state before thermal treatment, the films have slightly gained in thickness (2 to 4 nm so near 9 % thicker, lying slightly over experimental uncertainty) and the linearity of the evolution of the film thickness with deposition number *n* is still maintained.

The slight loss (respectively gain) in thickness after heating (resp. after leaving the samples in ambient air) can be simply explained by a drying (resp. swelling) of the films due to water elimination (resp. uptake). The important result here is that the linearity of the film thickness with respect to the PEDOT-PSS deposition number is maintained by the thermal treatment: the drying step due to the heating does not affect this valuable property of the 2-in-1 film nanoconstruction.

Furthermore, the surface morphologies and the roughness of the films are also unaffected by the thermal treatment as shown by AFM imaging (Figure 38; compare with ¹⁰⁶), contrary to results obtained by others¹⁴³.



Figure 38. Tapping-mode AFM 3D-height image of a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ surface of: (a) a spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_{25}$ film built on a $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ glass slide, thermally annealed at $150\ ^\circ\text{C}$ for 30 min and left in ambient conditions for 1 week; the rms roughness of this surface equals 1 nm (b) a spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_{50}$ film built on a precoated $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-al-PSS})_2$ wafer and without any further treatment, the rms roughness of this surface equals 0,8 nm.

a.4.3. Fine influence of the rotational speed of the spin-coater

In a further step, we wanted to get a finer understanding of the influence of the rotational speed of the spin-coater on the 2-in-1 PEDOT-PSS film construction.

For films constructed by spin-coating in a non-step-by-step manner, it can logically be predicted that the faster the rotation, the thinner the PEDOT-PSS film obtained because of the centrifugal force exerted on the film increasing with increasing rotational speed and of the drying potential increasing because of the air velocity increase above the sample. Nevertheless, as far as we know, the influence of the rotational speed on the film growth rate as well as on the film surface morphology has never been examined for PEDOT-PSS films constructed with the step-by-step method. Therefore, 2-in-1 PEDOT-PSS films were built by spin-coating the deposited PEDOT-PSS suspension at four different rotational speeds r . The evolutions of the ellipsometric thicknesses of these four PEDOT-PSS films as a function of the deposition number are depicted in Figure 39.

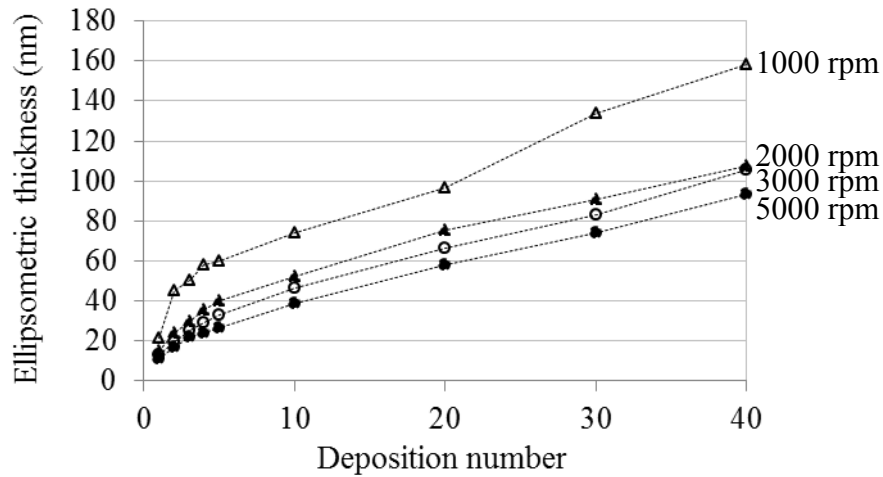


Figure 39. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_n$ films built on $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI})_1$ wafers, as a function of the deposition number n , with variable rotational speed: empty triangles: 1000 rpm; filled triangles: 2000 rpm; empty circles: 3000 rpm and filled circles: 5000 rpm. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

The overall thickness of the 2-en-1 film does indeed decrease with increasing speed: for example, the thickness obtained after 40 depositions decreases from 159 nm at 1000 rpm to 105 nm at 2000 rpm and 3000 rpm, reaching a minimum value of 93 nm at 5000 rpm. To model this evolution, the ellipsometric thickness of the four PEDOT-PSS films were then plotted as a function of the reciprocal speed of rotation r , with deposition number n varying from 1 to 40 (Figure 40).

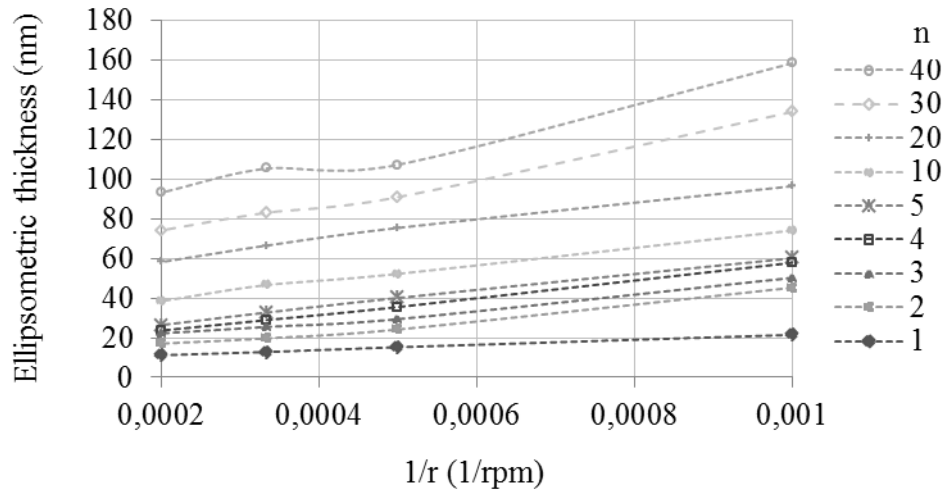


Figure 40. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_n$ films built on $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI})_1$ wafers, as a function of the reciprocal speed of rotation r , with deposition number n varying from 1 to 40. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

For nearly all deposition numbers, the thickness can satisfactorily be modeled by a linear function of the reciprocal speed of rotation (linear regression coefficients between 0,9835 and 0,9996, except for $n=40$ for which correlation fails). Moreover, the influence of the

rotational speed on the overall film thickness increases with deposition number, showing the cumulating effect with the depositions of the influence of the rotational speed.

The results of tapping-mode AFM study of the effect of the rotational speed during spin-coating on the surface morphology of the 2-in-1 PEDOT-PSS films is given in [Figure 41](#).

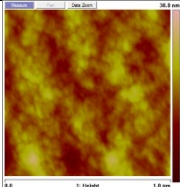
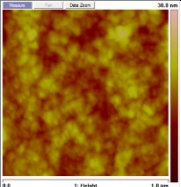
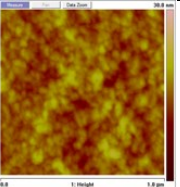
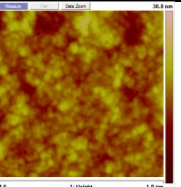
Rotational speed (rpm)	1000	2000	3000	5000
Height image				
Rq (nm) (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)	2,9	2,4	2,5	2,9
Rq' (nm) (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)	7,2	7,6	4,8	5,3

Figure 41. Tapping-mode AFM study of spin-coated (PEDOT-cx-PSS)₂₀ films built on precoated Si/SiO₂/(bPEI)₁ wafers: height image; rms roughness Rq of a 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ surface of the film ; rms roughness Rq' of a 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ surface of the film.

The surface morphologies of the four films are identical. For a 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ studied film surface, the roughness around 3 nm of the films constructed at 1000, 2000, 3000 and 5000 rpm is independent of the rotational speed of the spin-coater. At a larger scale of 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, the roughness of the films is slightly influenced by this rotational speed, decreasing with increasing speed from 7 nm at 1000 rpm to 5 nm at 5000 rpm. Except this small difference close to measurement uncertainties, the 2-in-1 PEDOT-PSS film surface morphologies are not affected by the rotational speed of the spin-coater.

Finally, films obtained via spin-coating at high rotational speed are easier to obtain, because additional hand-drying steps (see “Preparation of spin-coated films”) are unnecessary.

a.4.4. Major influence of the PEDOT-PSS suspension concentration

As in polyelectrolyte films obtained by layer-by-layer deposition method, the concentrations of the polyelectrolyte solutions to be deposited can play a role in the film buildup¹⁵¹, it was necessary to know if the concentration of PEDOT-PSS in the suspension could influence the PEDOT-PSS 2-in-1 film buildup.

First, the thickness growth of five PEDOT-PSS suspensions obtained by increasing dilution of the commercial one was monitored by ellipsometry; the results obtained are given in [Figure 42](#). The growth of the film obtained with the commercial suspension could only be measured until deposition number 3, because then the film began to be too thick for the ellipsometric method to be employed (see above).

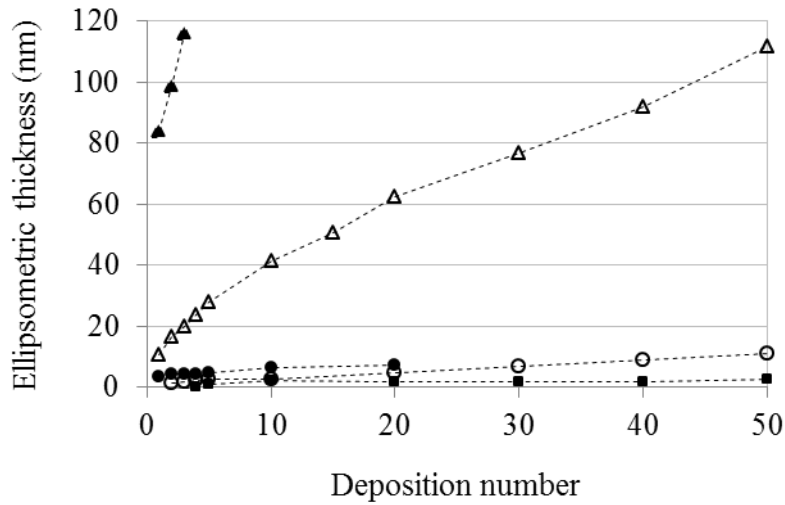


Figure 42. Film thickness, measured by ellipsometry, of spin-coated (PEDOT-cx-PSS)₅₀ films built on Si/SiO₂/(bPEI)₁ wafer, as a function of the deposition number n , with variable fd (factor of dilution) of the commercial PEDOT-PSS suspension: filled triangles: $fd = 1$; empty triangles: $fd = 5$; filled circles: $fd = 30$; empty circles: $fd = 50$; filled squares: $fd = 500$. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

As the concentration of the PEDOT-PSS suspension used for film construction decreases, the curves in Figure 42 are shifted towards lower thicknesses. For a given deposition number, the more diluted the suspension, the thinner the obtained film. For example, films of deposition number 10 obtained with diluted commercial PEDOT-PSS suspension are respectively 42 nm, 6 nm, 3 nm and 2 nm thick if the factor of dilution is 5, 30, 50 and 500 respectively. When the factor of dilution varies between 1 and 30, the effect of the concentration is the biggest and the film growth is non-negligible. Over this value of 30, the film hardly constructs. For the non-diluted, 5 and 30 times diluted films, the film growth rates are respectively of about 16, of 2 and of 0.2 nm/deposition number, so with about a factor 10 between each. Thus, to construct a 2-in-1 PEDOT-PSS film, the concentration of the PEDOT-PSS suspension has to be maintained between 1.3 wt % and 0.04 wt % (factor of dilution between 1 and 30 from the commercial solution). Within this interval, a compromise about the value of the factor of dilution has to be made between the resolution of the film thickness and the growth rate of the film construction: a higher thickness can be reached with smaller deposition numbers with a concentrated suspension, but with less accurate control of the thickness.

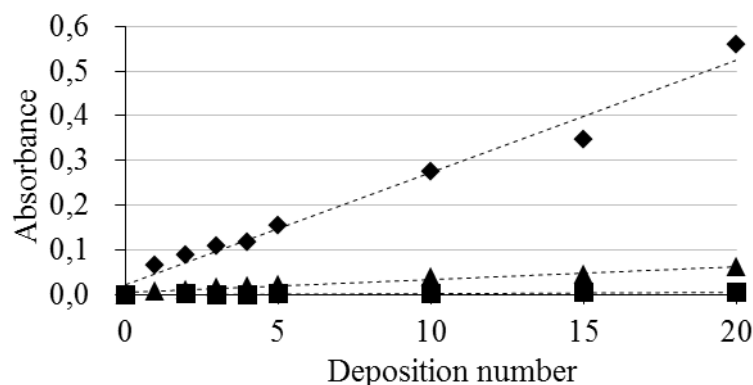


Figure 43. UV-vis-NIR absorbance at 910 nm of spin-coated (PEDOT-cx-PSS)₂₀ films built on (bPEI-al-PSS)₂ precoated glass substrate, as a function of the deposition number n , with variable factor of dilution (fd) of the commercial PEDOT-PSS suspension: diamonds: $fd = 1$; triangles: $fd = 5$; squares: $fd = 50$. Note that the dotted lines represent the curve obtained by linear regression.

Complementarily, the evolution with the deposition number of the absorbance at 910 nm of different 2-in-1 PEDOT-PSS films obtained by varying the factor of dilution of the commercial suspension is given in Figure 43: the more diluted the suspension, the smaller the absorption at a given deposition number. This can be quantified by the linear regression slopes of 0.025, 0.0029 and 0.0003 absorbance units per deposition number obtained for these constructions, here again with a factor of about 10 between each. As PEDOT absorbs at 910 nm due to its polaronic and bipolaronic absorptions,³³ this indicates that less matter can be deposited to construct a 2-in-1 PEDOT-PSS film if a diluted suspension is used. Moreover, it confirms that the film buildup is indeed possible and linear for a non-diluted PEDOT-PSS suspension, a fact that could not be proven by ellipsometry.

An AFM study confirms as well the impact of the concentration of the PEDOT-PSS suspension onto the 2-in-1 film surface morphology, as shown in Figure 44. In Figure 44 (a), a complete and smooth ($R_q = 0.8$ nm on a $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ surface) film is obtained with 50 depositions of a PEDOT-PSS suspension diluted 5 times from the commercial suspension. By contrast, in Figure 44 (b), only some random spots of PEDOT-PSS emerge above the surface of the substrate if 50 depositions of a more diluted (dilution factor 50) suspension of PEDOT-PSS is used; no PEDOT-PSS film forms under this condition.

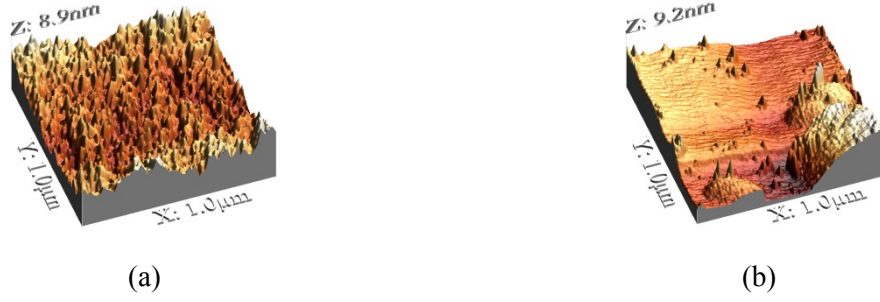


Figure 44. Tapping-mode AFM study of spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_{50}$ films built on precoated $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI})_1$ wafer, 3D-height images of a $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ surface of the film with variable factor of dilution (fd) of the PEDOT-PSS commercial suspension: (a) $fd = 5$; (b) $fd = 50$ (no film: only random spots of PEDOT-PSS onto the substrate).

a.4.5. Conductivity of 2-in-1 PEDOT-PSS films

To define the lower limit of the thickness needed for a PEDOT-PSS 2-in-1 film to conduct properly, films of variable deposition numbers constructed with the commercial PEDOT-PSS suspension diluted 5 times were tested by a four point probe method with van der Pauw geometry; examples of the results obtained are given in Figure 45.

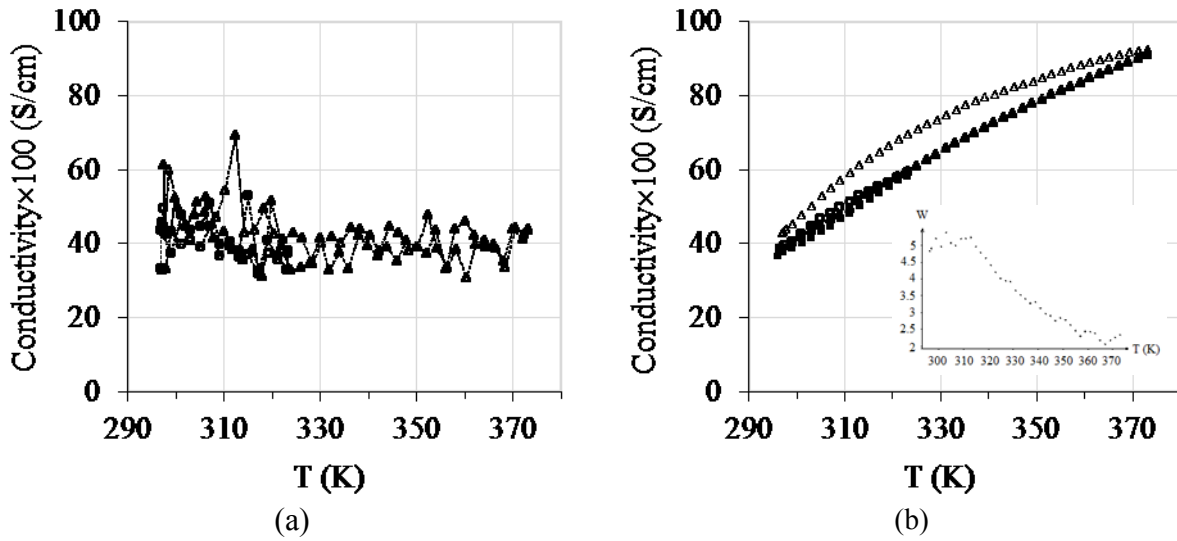


Figure 45. Four point probe conductivity of spin-coated $(\text{PEDOT-cx-PSS})_n$ films built on precoated $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI-al-PSS})_2$ wafer as a function of temperature with variable deposition number n : (a) $n = 5$; (b) $n = 50$. Filled circles: first heating from 297 to 323 K; empty circles: first cooling from 323 to 297 K; filled triangles: second heating from 297 to 373 K and empty triangles: second cooling from 373 to 297 K. Inset in (b): reduced energy of activation W as a function of temperature T . Note that the curves serve only as a guide for the eye.

In the example of Figure 45 (a), a conductivity of approximately 0.40 S/cm is measured between 297 and 373 K for a sample obtained with 5 depositions of the PEDOT-PSS suspension (diluted five times from the commercial one). But as can be seen on the curves, the conductivity behaves erratic with temperature. This erratic behavior is due to a poor ohmic contact taking place during the measurements between the film and the four probes, as indicated by the poor value of the ohmic correlation factor (smaller than 0.94 and mostly very

far from this limit). The origin of this poor ohmic contact is attributed to the incompleteness of the PEDOT-PSS film onto the non-conducting substrate. The behavior of a film obtained with 50 depositions of the same dilute PEDOT-PSS suspension strongly contrasts with the first example, as can be seen in the example of [Figure 45](#) (b). Here, the conductivity of the film regularly increases with temperature, witnessing a semiconducting behavior for PEDOT-PSS in this temperature range. During this experiment, the ohmic correlation factor lies near 1 (between 0.998 and 0.999). All this indicates that this new film is complete enough to ensure good ohmic contact with its surroundings. Moreover, the values between 0.4 and 0.9 S/cm found for the conductivity agree with the one of 1 S/cm announced by the furnisher (in unknown conditions¹¹⁶), the difference between the values most probably stemming from different measurement conditions.

By repeating the conductivity measurements with films of different PEDOT-PSS deposition numbers (of 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25 and 50), the limit between bad and good ohmic contact was found for deposition number 15: this sample was the first to maintain good ohmic contact during the whole two cycles of heating and cooling. Consequently, from the correlation between deposition number and thickness, it can be inferred that a minimum PEDOT-PSS thickness of 40 to 45 nm is needed for the sample to ensure alone proper electronic contact with metallic probes. Although in an electronic device, the contact between a 2-in-1 PEDOT-PSS film and another layer might be optimized, this limit of 40 to 45 nm for the PEDOT-PSS layer has to be taken as a warning threshold: under this limit, ohmic contact may become a matter of concern.

For the samples showing good ohmic contact, the evolution of the conductivity σ with temperature during the first heating between 297 K and 373 K was first modeled with different laws that had already been observed for PEDOT-PSS by several authors^{49,140,141,147} but at lower temperatures (from approximately 10 to 300 K). An illustration for one such film is given in [Table 3](#).

Model	y	x	Correlation factor
VRH 1D; VRH with Coulomb gap; CELT; polaronic islands. ^{49,140}	$\ln \sigma$	$T^{-\frac{1}{2}}$	0.9908
VRH 2D ¹⁴⁷	$\ln \sigma$	$T^{-\frac{1}{3}}$	0.9901
VRH 3D ¹⁴¹	$\ln \sigma$	$T^{-\frac{1}{4}}$	0.9898

Table 3. Correlation factor obtained for the model $y = a x + b$ tested to describe the evolution with temperature of the conductivity σ of a spin-coated (PEDOT-cx-PSS)₅₀ film built on precoated Si/SiO₂/(bPEI-al-PSS)₂ during first heating between 297 and 373 K. The expressions for y and x are given in the table. The references correspond to the studies where PEDOT-PSS was shown to follow the model.

As could be predicted from the high temperature range scanned during our experiments, neither model describes satisfactorily our films, as shown by the poor values obtained for the correlation coefficients (hardly bigger than 0.99). Actually, VRH describes rather low-temperature electronic transport because only at these temperatures does long range hopping compete with simple thermal activation.¹⁵² Not surprisingly, the correlation coefficient obtained by modeling σ as power law did not give a better result (correlation coefficient 0.9887), as this kind of law applies for disordered systems lying near their metal-insulator transition¹⁵³: this condition was not fulfilled by our film, as shown by its

clearly decreasing reduced activation energy $W(T) = \frac{d \ln \sigma}{d \ln T}$ in the temperature range under study (see inset in (b))¹⁵³. Furthermore, the Arrhenius law did not apply as well (correlation coefficient 0.9928).¹⁵⁴

By contrast, modeling our data with inelastic cut-offs of scaling (ICS) using perturbation theory¹⁵⁵ with $\sigma = \sigma_0 + C T^{-\alpha}$ (with $\sigma_0 > 0$ and $C < 0$) gave better results, as can be seen in the example given in Figure 46, corresponding to the sample Figure 45 (b). By testing different samples, α was found to lie between 1.5 and 3 with a correlation coefficient always exceeding 0.998. Similar results were found by Girtan et al.¹⁴³ for PEDOT-PSS film obtained in conditions close to ours, the differences lying in the spin-coater rotation speed, in a supplementary thermal annealing at 110 °C during 2 min and more importantly in the fact that the film was obtained via a sole deposition.

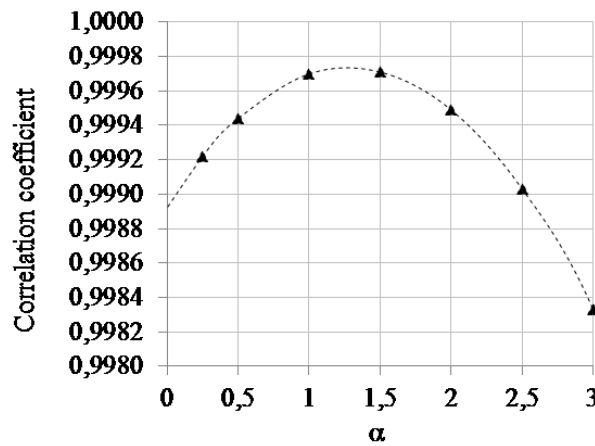


Figure 46. Spin-coated (PEDOT-cx-PSS)₅₀ film built on precoated Si/SiO₂/(bPEI-al-PSS)₂: correlation coefficient obtained with ICS-modeling $\sigma = \sigma_0 + CT^{-\alpha}$ during first heating between 297 and 373 K. Note that the curve serves only as a guide for the eye.

Note the well-reported^{142,123} hysteresis in the conductivity evolution vs. temperature shown by our samples: if temperatures exceed 50 °C, the conductivities are higher during the cooling sequence up to 50 °C. This hysteresis, mainly explained by the drying process¹⁴², has an impact on the fitting curve of ICS models (i.e. the curve plotting the correlation coefficient vs. α) which is shifted towards different values in a non-reproducible manner. This shift can be seen as the signature of the disruption occurring in the film, which is cooling and hydrating in the same time. Note that during cooling, fitting with the other non ICS-models is even worse than during heating.

Finally, in the thickness interval between 45 and 125 nm, our results show that the conductivity at 25 °C of the PEDOT-PSS films is independent of the thickness of the film, and reaches 25 ± 5 S/m. This result is important because it allows precise thickness control without perturbing the conduction properties of the nanometric film.

a.5. Conclusion

With this comprehensive study of the 2-in-1 PEDOT-PSS deposition, the combined influence of drying and speed of spin-coating, the non-perturbation of a thermal annealing and the effect of the concentration of the suspension to be deposited are demonstrated and explained. This identification of the main parameters allows controllable and reproducible PEDOT-PSS film construction at the nanometric scale by spin-coating. But this study goes beyond this sole

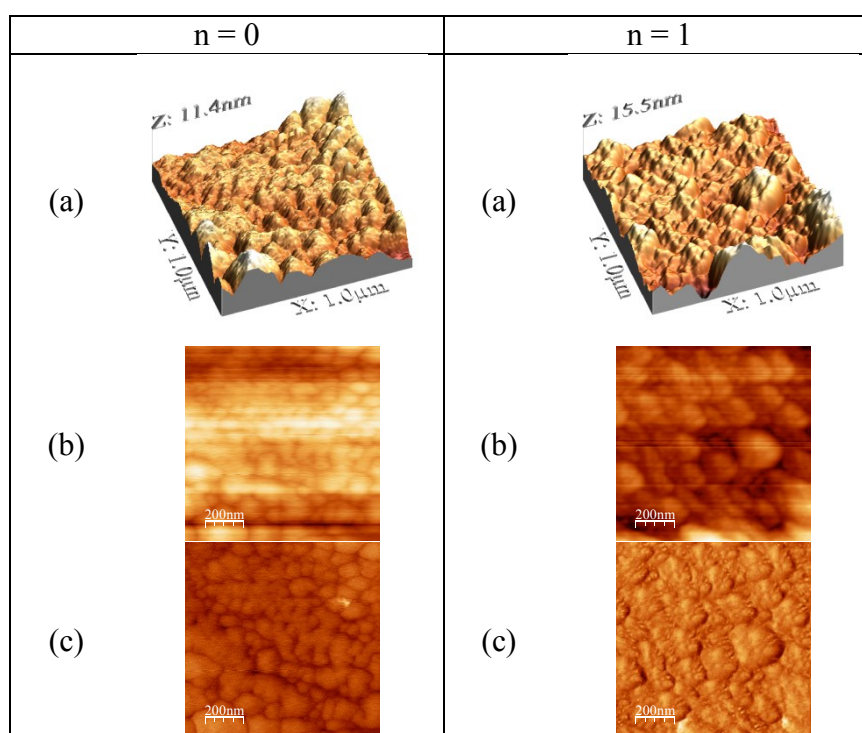
technique. For example, the necessity of good drying conditions between the deposition steps is of great importance if other deposition techniques, like spraying or ink-jet printing, are envisaged. If inkjet-printing seem to be ‘2-in-1 compatible’ for PEDOT-PSS because drying steps can easily be imagined between the deposition steps, the use of automated spraying techniques seems less straightforward because of the necessity to introduce drying steps in a layer-by-layer technique where constant rinsing by the escaping liquid in excess takes place at the surface of the film under construction. Moreover, PEDOT-PSS films obtained by the 2-in-1 method behave, as far as their electric conductivity is concerned, like analog ones obtained with a sole deposition: the nanometric thickness control obtained from the 2-in-1 method is not gained at the expense of this important property of the conducting material.

a.6. Acknowledgments

CdSA was supported by the French “Ministère de l'Éducation nationale” and by the French “Agence Nationale de la Recherche” (ANR-10-BLAN-0818 "Biostretch").

a.7. Supporting information

The evolution with deposition number n of the surface morphology of a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ surface of a $(\text{PEDOT-PSS})_n$ film built on a precoated $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{bPEI})_1$ wafer is shown in [Figure 47](#) for some exemplar values of n (0, 1, 2, 3, 8 and 10). A 0.26 % wt PEDOT-PSS suspension was used (commercial suspension diluted 5 times). For each value of n , the 3D-height image with a 2nd order flattening (a), the 2D-height image (b) and the 2D-phase image (c) are given. The evolution of the rms roughness, calculated from the 2D-height images, with deposition number n is given in [Figure 48](#) for all n values from 0 to 10.



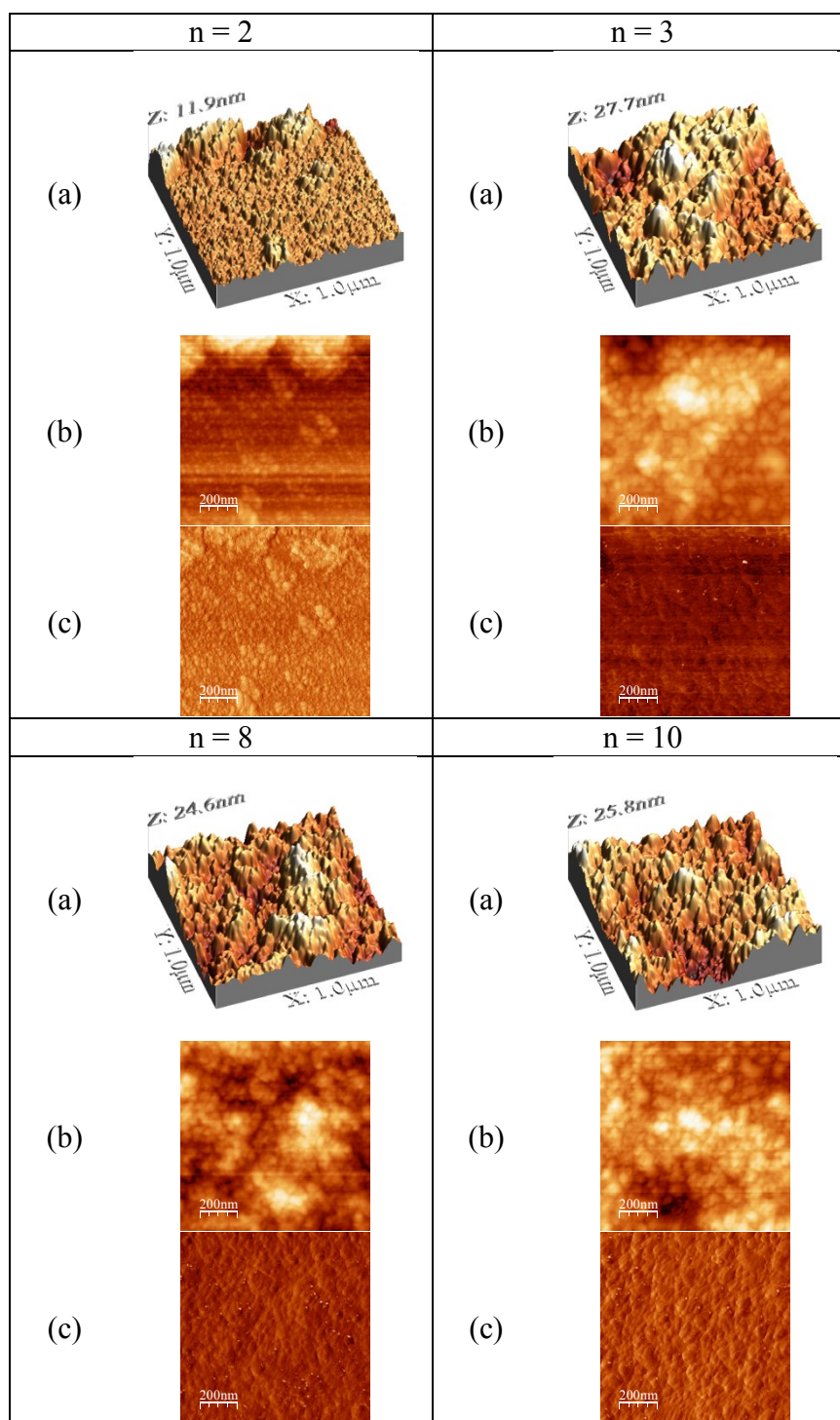


Figure 47. Surface morphology of a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ surface of a $(\text{PEDOT-PSS})_n$ film built on a precoated $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{bPEI})_1$ wafer, with $n = 0, 1, 2, 3, 8$ and 10 : (a) 3D-height image; (b) 2D-height image; (c) 2D-phase image.

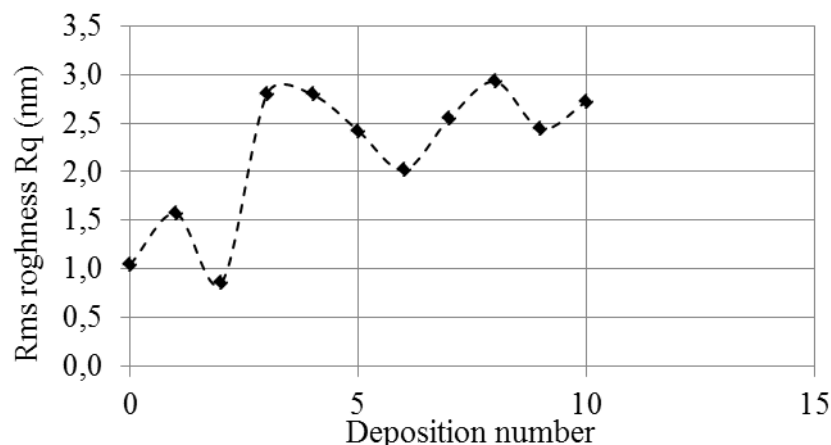


Figure 48. Evolution of the rms roughness of a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ surface of a $(\text{PEDOT-PSS})_n$ film built on a precoated $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{bPEI})_1$ wafer with deposition number n .

After the first PEDOT-PSS deposition onto the bPEI layer, the morphology of the surface clearly indicates (see phase images of Figure 47) the presence of small PEDOT-PSS particles deposited onto bigger bPEI ones. After the 3rd deposition, no more evolution of the surface morphology can be seen on the images and the initial surface morphology due to the bPEI has completely disappeared. The rms roughness of the film reaches a stabilized value around 2.5 nm near 6 depositions.

This value does not evolve after more depositions, as shown by the study of a new film constructed with the 5 times more concentrated commercial PEDOT-PSS suspension: its roughness is of 2.5 nm from the first deposition on and remains constant for even 5 such depositions. Remember actually that one deposition of the concentrated suspension can be seen as more than 30 depositions of the 5 times diluted one, based on the film growth rate difference between the film obtained with the two suspensions.

b. Reproductibilité

Afin d'étudier la reproductibilité de la construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS, 8 films ont été réalisés dans des conditions identiques par 2 expérimentateurs différents et sur un intervalle de temps de trois mois. Le suivi ellipsométrique de la croissance en épaisseur de ces 8 films est donné sur la Figure 49. Dans cette série, les films de $(\text{PEDOT-PSS})_n$ ont été élaborés à partir d'une suspension aqueuse de PEDOT-PSS à 0,26 % (suspension commerciale diluée 5 fois) et à la vitesse de rotation de la tournette de 5000 rpm sur un wafer Si/SiO_2 recouvert d'un système d'amorçage $(\text{bPEI})_1$ élaboré dans les conditions habituelles.

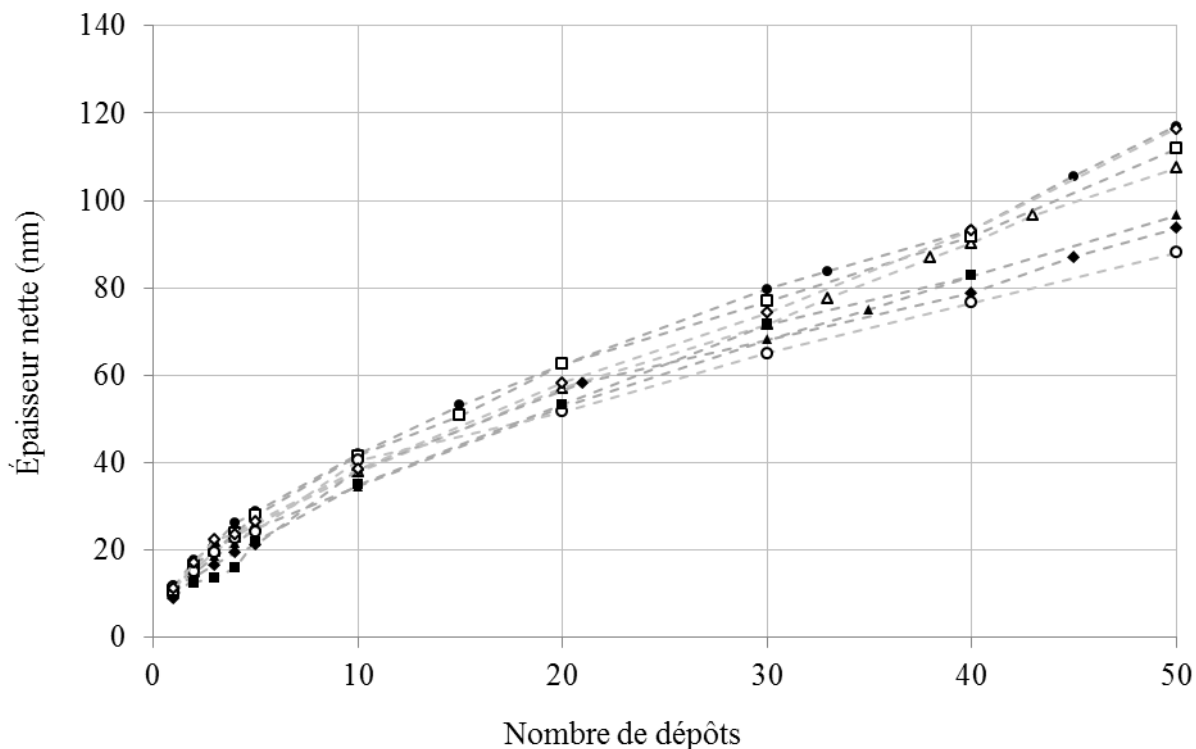


Figure 49. Épaisseur ellipsométrique en fonction du nombre de dépôts n de film $(\text{PEDOT-cx-PSS})_n$ construits à la tournette sur des wafers recouverts d'une couche d'amorçage $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI})_1$. Les courbes tracées servent uniquement à guider l'œil.

On voit que la reproductibilité de l'expérience est très bonne pour des films de moins de 40 dépôts. En effet, l'écart maximal observé pour des films de 40 dépôts est de (93-76) nm c'est-à-dire de $\pm 10\%$ par rapport à la valeur moyenne, ce qui est remarquable à cette échelle nanométrique.

L'écartement des valeurs obtenu pour des films plus épais peut sans doute être attribué à la dispersion plus grande des valeurs due à la méthode ellipsométrique, dont la détermination du minimum d'intensité s'effectue avec des incertitudes qui vont croissant avec l'épaisseur du film (cf.II.C.3.a).

Une étude analogue réalisée en spectrophotométrie UV-visible (Figure 50) montre également la bonne reproductibilité de la construction, l'écart entre les valeurs d'absorbance ne semblant pas là dépendre du nombre de dépôts constituant le film. Dans cette série, les films de $(\text{PEDOT-PSS})_n$ ont été élaborés à partir d'une suspension aqueuse de PEDOT-PSS à 0,26 % (suspension commerciale diluée 5 fois) et à la vitesse de rotation de la tournette de 5000 rpm sur des lames de verre ou de quartz recouvertes d'un système d'amorçage $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ élaboré dans les conditions habituelles.

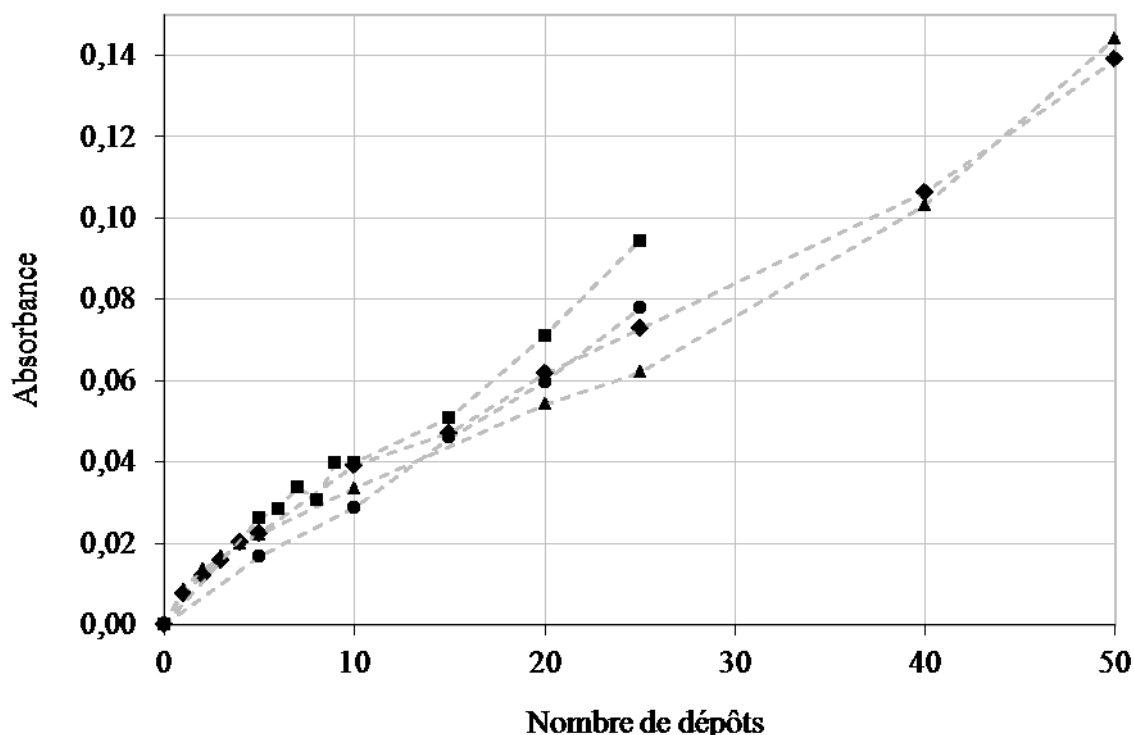


Figure 50. Absorbance à 910 nm en fonction du nombre de dépôts n de film $(\text{PEDOT-cx-PSS})_n$ construits à la tournette sur des lames de verre ou de quartz recouvertes d'une couche d'amorçage $(\text{bPEI-al-PSS})_2$. Les courbes tracées servent uniquement à guider l'œil.

3. PRÉCISIONS SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE FILMS DE PEDOT-PSS

a. Limite du suivi ellipsométrique de la croissance

Le suivi ellipsométrique de l'épaisseur des films de PEDOT-PSS permet de démontrer leur croissance. Néanmoins, la méthode ellipsométrique ne permet plus le suivi lorsque les épaisseurs de film commencent à être importantes. Ceci est illustré à l'aide de l'exemple de la [Figure 51](#), où la construction à la tournette d'étalement d'un film « épais » de PEDOT-PSS est suivie par ellipsométrie. Ce film a été construit à partir d'une suspension aqueuse de PEDOT-PSS à 0,26 % (suspension commerciale diluée 5 fois) et à la vitesse de rotation de la tournette de 5000 rpm sur un wafer Si/SiO₂ recouvert d'un système d'amorçage $(\text{bPEI})_1$ élaboré dans les conditions habituelles.

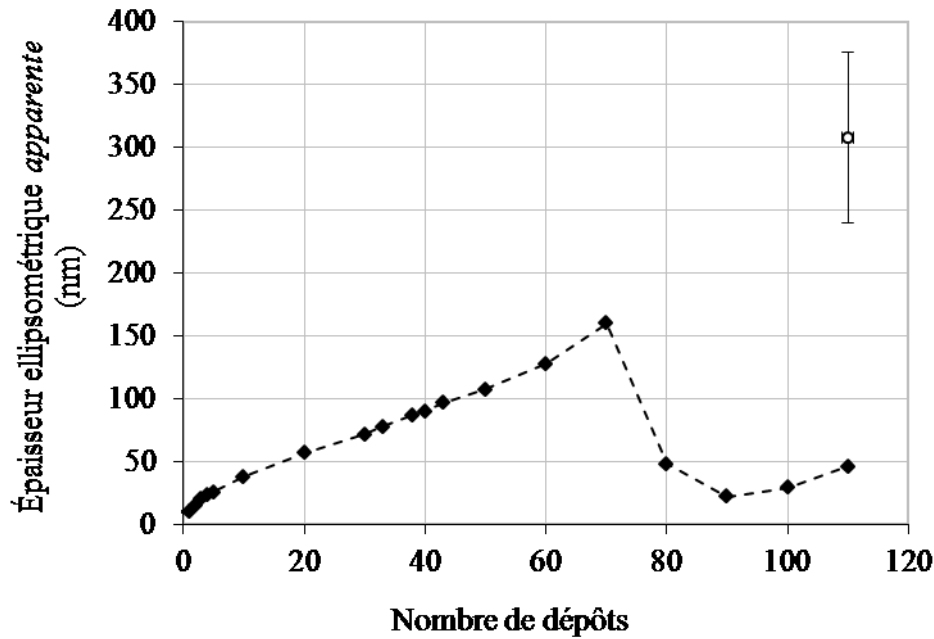


Figure 51. Épaisseur ellipsométrique apparente en fonction du nombre de dépôts n d'un film $(\text{PEDOT-cx-PSS})_n$ construit à la tournette sur un wafer recouvert d'une couche d'amorçage $\text{Si/SiO}_2/(\text{bPEI})_1$. La courbe tracée sert uniquement à guider l'œil. Le point isolé (cercle blanc) représente l'épaisseur du film $(\text{PEDOT-cx-PSS})_{110}$ déterminée en AFM.

Après un régime de transition initial (dépôts 1 à 10), la construction est linéaire entre les dépôts 10 et 50 (coefficient de régression : 0,9985) c'est-à-dire pour une épaisseur variant entre 38 ± 4 et 107 ± 11 nm (incertitudes élargies au niveau de confiance 99 %¹⁵⁶). À partir de 60 dépôts, on note une déviation par rapport à la linéarité, jusqu'à ce que les mesures ellipsométriques indiquent un pseudo-écroulement de l'épaisseur. Ces effets, observés à partir d'environ 60 dépôts soit environ 120 nm, ne sont pas à attribuer à une déviation de la construction par rapport à la linéarité puis à la destruction du film, mais simplement à la limite de la méthode ellipsométrique. Ceci peut être vérifié par la mesure de la profondeur d'une rayure délibérément réalisée dans le film et mesurée en AFM : pour le même film de 110 dépôts, on mesure une épaisseur cette fois de 310 ± 60 nm (incertitude élargie au niveau de confiance 99 %). Une étude complémentaire en absorption UV-visible confirme également que la linéarité de la construction du film est conservée pour des films d'épaisseurs dépassant 120 nm (cf. II.C.2.a.4.4).

La limite en épaisseur (autour de 120-140 nm) des films analysables avec l'ellipsomètre utilisé s'explique par l'absorption du PEDOT-PSS à la longueur d'onde du laser de l'appareil (532 nm). Cette absorption est visible sur le spectre d'absorption mesuré sur une suspension de PEDOT-PSS obtenue par dilution de la suspension commerciale à 1,3 % en masse (Figure 52) : à partir d'environ 450 nm, l'absorption due au PEDOT est nette.

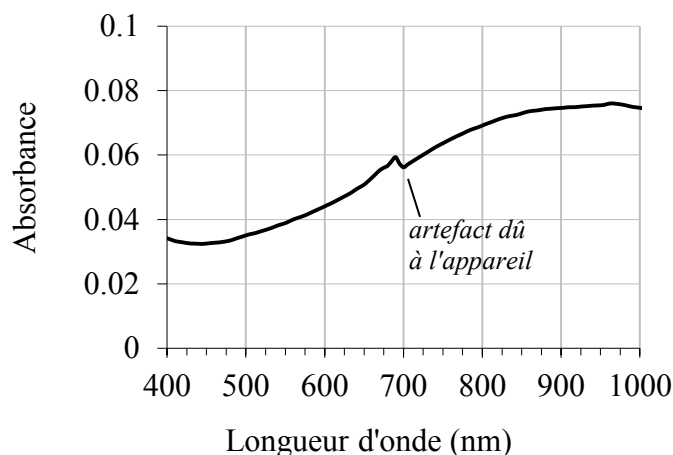


Figure 52. Spectre UV-visible-NIR de la suspension aqueuse commerciale de PEDOT-PSS diluée.

Par conséquent, plus le film est épais, plus l'absorption à 532 nm est importante et plus l'intensité lumineuse arrivant sur le détecteur est faible. Le repérage du minimum d'intensité lumineuse (étape nécessaire à la détermination des angles ellipsométriques, elle-même nécessaire pour celle de l'épaisseur du film) devient de plus en plus difficile jusqu'à s'avérer impossible. Les épaisseurs apparentes alors déterminées par l'ellipsomètre s'éloignent de plus en plus des épaisseurs réelles du film, jusqu'à devenir totalement absurdes. On observe d'ailleurs que l'écart-type des mesures réalisées sur les échantillons augmente, pour un nombre de mesures donné, au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente.

C'est pour cette raison que le suivi de la construction de film épais a été réalisé à l'aide de la spectroscopie UV-visible, pour laquelle aucune déviation par rapport à la loi de Beer-Lambert n'a pu être indirectement observée.

b. Cohérence ellipsométrie/AFM

Dans le domaine où l'ellipsométrie n'est pas mise en défaut par l'absorption du film de PEDOT-PSS, les mesures d'épaisseurs mesurées en ellipsométrie et en AFM sont cohérentes. Ceci est illustré à l'aide de la série de manipulations détaillée dans le Tableau 2. Dans cette série, les films de $(\text{PEDOT-PSS})_n$ ont été élaborés à partir d'une suspension aqueuse de PEDOT-PSS à 0,26 % (suspension commerciale diluée 5 fois) et à la vitesse de rotation de la tournette de 5000 rpm sur un wafer Si/SiO₂ recouvert d'un système d'amorçage $(\text{bPEI-}a\text{l-PSS})_2$ élaboré dans les conditions habituelles.

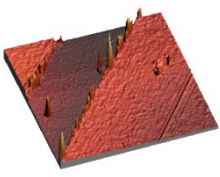
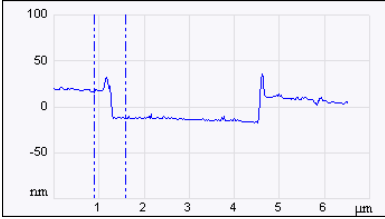
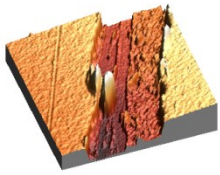
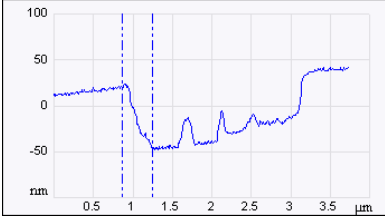
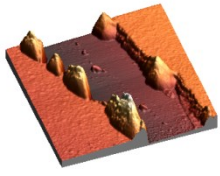
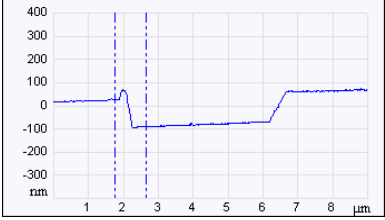
n	Image AFM hauteur 3D de la rayure	Coupe de la rayure	Épaisseur de la rayure en AFM (nm)	Épaisseur ellipsométrique (nm)
5			30 ± 2	35 ± 3
25			66 ± 6	75 ± 5
50			$(13 \pm 1) \times 10$	$(12 \pm 2) \times 10$

Tableau 2. Films (PEDOT-cx-PSS)_n construits à la tournette sur des wafer recouverts d'une couche d'amorçage Si/SiO₂/(bPEI-al-PSS)₂ : mesure de l'épaisseur totale de film (système d'amorçage + système PEDOT-PSS) à partir de la mesure en AFM de la profondeur d'une rayure réalisée sur le film et par ellipsométrie laser. Les incertitudes indiquées sont des incertitudes élargies avec un niveau de confiance de 99 %.

Une analyse statistique des résultats permet d'affirmer que dans les trois cas, les moyennes des épaisseurs AFM et ellipsométriques ne sont pas significativement différentes, au seuil de confiance de 99 %. Autrement dit, dans le domaine d'épaisseurs pour lequel la mesure ellipsométrique est valable, il y a coïncidence des résultats obtenus en AFM et en ellipsométrie, aux incertitudes expérimentales près.

4. FILMS 2-EN-1 DE COMPOSITES AU NP-PEDOT-PSS

La possibilité de construction couche-par-couche de nanofilms de composites Au Np-PEDOT-PSS est démontrée dans cette partie. Cette étude détaillée, prête à soumission (*Synthetic Metals*), est détaillée telle quelle dans les parties II.C.4.a à II.C.4.g.

New Au Np-PEDOT-PSS 2-in-1 step-by-step nanofilms: buildup and conductive properties

Christine de Saint-Aubin^{1}, Boris Lakard², Roxane Fabre³, Joseph Hemmerlé³, Pierre Schaaf³, Michel Nardin¹, Marie-France Vallat¹*

¹Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR 7361 – UHA, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse cedex, France.

²Centre National de la Recherche Scientifique, Institut UTINAM, UMR 6213 – Université Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon cedex.

³Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, U1121, 11 rue Humann, 67085 Strasbourg cedex, France.

a. Abstract

PEDOT-PSS films can be constructed with a control of their thickness at the nanometric scale by using the recently reported 2-in-1 step-by-step deposition method by spin-coating. In this article, the possibility to extend this to PEDOT-PSS films containing gold nanoparticles, particles which were characterized via dynamic light scattering and transmission electron spectroscopy, is demonstrated. Therefore, 2-in-1 film buildups on model substrates like silicon wafers or quartz slides from one-pot Au Np-PEDOT-PSS aqueous synthesis media are followed by laser ellipsometry and UV-vis-NIR spectroscopy. AFM imaging shows clearly the continuity of the film. The concentration of the media has a direct influence on the buildup rate of the film. The conductivities of the obtained films, measured by a four-point probe method following van der Pauw geometry, increase by a factor 6 with respect to simple PEDOT-PSS films, thanks to the presence of the gold nanoparticles. Moreover, the evolution of the conductivity with temperature between 303 and 373 K changes when switching from a simple PEDOT-PSS 2-in-1 film to an Au Np-PEDOT-PSS 2-in-1 film. Finally, the possibility of mixing PEDOT-PSS deposition sequences with Au Np-PEDOT-PSS ones in the same film buildup opens the route to superstructure whose thickness and structures can be tailored at will at the nanometric scale. Besides being valuable in conductivity tuning concerns, this can interestingly resolve adhesion problems of Au Np-PEDOT-PSS films onto various substrates.

b. Introduction

PEDOT-PSS is one of the key substances in the spreading field of organic electronics. Thanks to its good conductivity, relative transparency and air stability, its films obtained from aqueous suspensions are used in many devices of organics electronics like organic light emitting diodes (OLEDs)¹³⁶, organic solar cells (OSCs)¹³⁷ or organic field effect transistors (OFETs)¹³⁸.

In these devices, very thin submicrometric films (thickness < 100 nm⁵⁰) of PEDOT-PSS are needed for transparency purposes. Moreover, the PEDOT-PSS layer thickness has often not only to be small but it needs also to be tailored very precisely. For instance, in a recently proposed OSC¹³⁷, a thin PEDOT-PSS layer has to embed only partially the gold nanoparticles (Au Nps) deposited on the indium-tin oxide (ITO) electrode of the cell. Otherwise, the Au Nps could not simultaneously assume their two roles i.e. near-field enhancer of the exciton generation and dissociation in the active layer as well as hole carrier extraction enhancer at the ITO electrode.

More generally, composite films of PEDOT-PSS and metallic nanoparticles of Au^{157,158,159}, Ag¹⁶⁰ or Pd¹⁶¹ have grown in interest thanks to valuable properties obtained for these films,

like enhancement of light harvesting in OSCs^{137,162} or better conductivity¹⁵⁷, with applications as well in the domain of organic electronics and biosensors^{159,161} as in catalysis^{158,160}.

In our previous studies^{106,163}, we proposed an original layer-by-layer film buildup method consisting in the deposition of the sole PEDOT-PSS, contrary to previous authors which alternated this negatively charged complex with a positive polyelectrolyte, thereby diluting the properties brought about by PEDOT-PSS²⁷⁻²⁹. This method was called the 2-in-1 method because a complex between a polycation and a polyanion was deposited all at once, both charged species being already present in the solution to be deposited. This method allows building up smooth PEDOT-PSS films with a nanometric control of their thickness.

In the present article, we propose to combine the feasibility of making submicrometric, thickness controlled PEDOT-PSS films with the possibility to insert metallic nanoparticles in these films, without losing this control.

Based on the synthesis proposed by Salsamendi and coworkers¹³⁹, we first demonstrated that composite PEDOT-PSS films including metallic nanoparticles like Au Nps can also be built with a nanometric control of their thickness. We then exploited the strength of the layer-by-layer polyelectrolyte deposition method, well known for the infinite versatility of the charged objects that can be used to construct the films.⁵³ As this method applies in its 2-in-1 form to PEDOT-PSS and to Au Np-PEDOT-PSS, we extended the method to the construction of PEDOT-PSS and Au Np-PEDOT-PSS superstructures.

As in our previous works, the PEDOT-PSS films were built via spin-coating but the results obtained have implications beyond this archetypal technique, for example in the ink-jet printing one.

The PEDOT-PSS films with Au Np inclusions were characterized by UV-vis-NIR spectrometry, dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), laser ellipsometry, atomic force microscopy (AFM) and 4-point probe conductivity measurements following van der Pauw geometry.

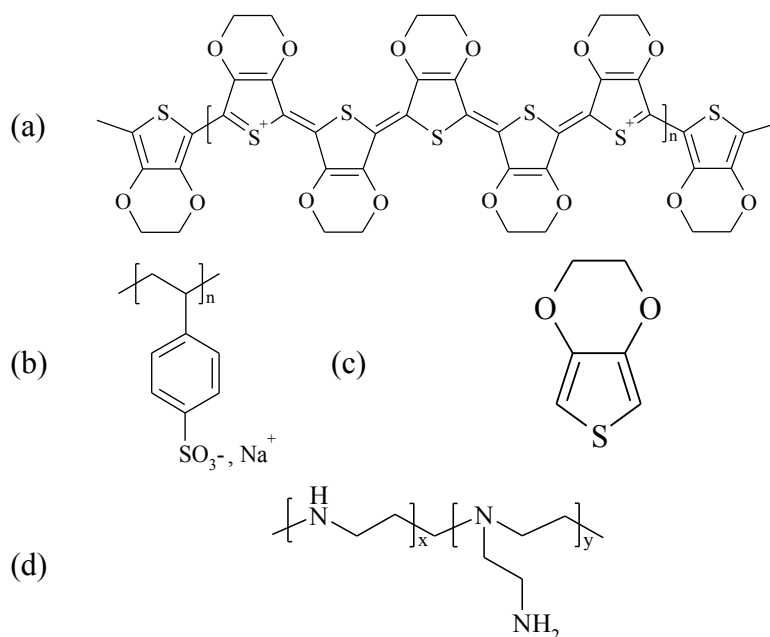


Figure 53. Formulas of the chemical compounds used in the present work: PEDOT (a), PSS (b), EDOT (c), bPEI (d).

c. Experimental section

c.1.1. Materials

Ethylenedioxythiophene (EDOT), gold(III) chloride trihydrate $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT-PSS) 1.3 wt % dispersion in H_2O (conductive grade), poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) ($M_w \sim 70,000 \text{ g.mol}^{-1}$) and branched poly(ethylene imine) (bPEI) solution ($M_w \sim 750,000 \text{ g.mol}^{-1}$; 50 % (w/v) in H_2O) were purchased from Aldrich. All the products were used as received. The formulae of the different products are shown in Figure 53. Water purified via reverse osmosis (Millipore Elix system, min. $5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, max. $15 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) was the solvent used for all experiments. Phosphorus n-doped [100] oriented silicon wafers were obtained from Mat Technology (Morangis, France). Soda-lime microscope glass slides were bought from Carl Roth (Lauterbourg, France). Quartz slides were obtained from Hellma (Paris, France).

c.1.2. Au Np-PEDOT-PSS synthesis

The synthesis of the Au Np-PEDOT-PSS composite medium was done according to Salsamendi and co-workers method.¹³⁹ The EDOT: HAuCl_4 :NaPSS weight proportions used lied between 10:5:5 and 5:5:5.

c.1.3. Isolation of gold nanoparticles from an Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium

The Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium was centrifuged at 40000 g (18185 rpm) at 20°C during 40 min. The clear deep blue supernatant was separated. The bottom of the centrifuge was completed to the initial sample volume with Millipore water and ultrasonicated for 15 min to obtain a transparent deep purple suspension. The entire procedure was repeated twice.

c.1.4. Preparation of substrates

The substrates used were silicon wafers or quartz slides. The details of the substrate preparations can be found elsewhere.¹⁶³

c.1.5. Preparation of spin-coated films

A TP6000 with CT60 controller (Karl Suss, Saint Jeoire, France) spin-coater was used for the preparation of the spin-coated films.

(bPEI)₁ or (bPEI-al-PSS)₂ Precursor layers; (PEDOT-cx-PSS)_n Systems

The details of the film preparations can be found elsewhere.¹⁶³

(Precursor layers) (Au Np-PEDOT-cx-PSS)_n Systems

Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium in water, obtained as described in the “Au Np-PEDOT-PSS synthesis” part, was spread over the whole surface of a precursor layers covered substrate and spin-coated in the same manner as for the precursor layers. The process was repeated n times to reach a system designated as (Au Np-PEDOT-PSS) _{n} with n being the *deposition number*. Following this nomenclature, the entire deposited system, including the precursor one if needed, was designated as (precursor layers) (Au Np-PEDOT-PSS) _{n} , (*precursor layers*) referring to either (bPEI)₁ or (bPEI-al-PSS)₂. We intentionally avoid calling n the “layer number”, because n does not necessarily at all describe the deposition of a complete monolayer of matter.

c.1.6. Characterization

UV-vis-NIR spectroscopy

UV-vis-NIR absorption of the samples was investigated using Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA) and Evolution 220 (Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France) spectrometers. The samples were deposited respectively on cut microscope glass substrates or on quartz slides; these were respectively taken as references.

Dynamic Light Scattering

DLS (dynamic light scattering) of backscattered light at a fixed angle of 135° was measured at 25 °C using Vasco particle size analyzer (Cordouan Technologies, Pessac, France) operating with a laser at 658 nm. For each suspension containing the particles to be tested, two samples were taken, and at least three measurements were made on each sample. The scattered light intensity fluctuation data were acquired by Cordouan Technologies NanoQ software. From the intensity autocorrelation functions obtained, the apparent Brownian diffusion coefficients were calculated by the software, using a Pade-Laplace inversion algorithm. With the apparatus used, the diffusion angle could not be varied. Hence, the dependence or independence of the diffusion coefficients with the scattering angles could not be checked. Therefore, sphericity of the particles had to be postulated. The apparent mean hydrodynamic diameters by the number of the particles dispersed in water were obtained from the apparent diffusion coefficients via the Stokes-Einstein law. For these calculations, a refractive index of 1.33 and a dynamic viscosity of 0.894 mPa.s were taken for the water solvent. For the nanoparticles, the calculations were made with the complex refractive index value at 658 nm of PEDOT-PSS (1.50 (real part)¹⁰⁶ and 0.01 (imaginary part, obtained from the absorption coefficient of PEDOT-PSS at this wavelength)).

Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM images were acquired on a CM200 apparatus (Philips). The suspension to be studied was spread over a copper grid and the images were taken under an acceleration voltage of 200 kV.

Ellipsometry

Null ellipsometric measurements were performed using the Multiskop (Optrel GBR, Berlin, Germany), operating at 532 nm at a 70° angle of incidence, with a beam spot of 0.6 mm. Measurements were made at six different spots on each sample, the data being acquired by the Optrel software “Multi”. The data were treated with the Optrel software “Elli”. The model used to calculate the thickness t and the real refractive index N of the studied polyelectrolyte system was composed of four parallel layers: a silicon layer with a refractive index of $N=4.1501$ (real) and $k=0$ (imaginary), a silicon oxide layer with $N=1.4607$ and $k=0$ and a thickness determined for each new sample, the studied polyelectrolyte system layer with $k=0$ and N and the thickness both determined for each new deposition (or else, but only if numerical solving failed, imposing $N=1.5000$ and $k=0$) and finally an air layer with $N=1.0000$ and $k=0$.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Tapping mode AFM images in air were acquired on Multimode Scanning Probe Microscopes Dimension 3000 and Nanoscope IV (Digital Instruments Veeco Technology group, Plainview, USA) to study the morphology, rms (root mean square) roughness R_q and thickness of the constructed films. Nanoworld Arrow-NC silicon probes (radius of curvature <10 nm) were used for imaging the samples. Imaging was done at a fixed scan rate of 1 Hz with a resolution of 512×512 pixels. The obtained images were processed with both Nanoscope 6.13r1 (Digital Instruments, Veeco) and WSxM 3.0 (Nanotec Electronica S.L.) softwares⁹⁴. The rms roughness R_q was calculated by the Nanoscope software from height images ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) after prior automatic plane fit and manual third order flattening treatment to remove any tilt and bow artefact. To measure the thickness of the deposited films, the samples were scratched with plastic micropipet tips and the thickness was obtained with the section tool of the Nanoscope software. Each thickness value is the result of 5 height measurements along the scratch.

Conductivity measurements

Conductivity measurements were done with an in-house four point probe apparatus following the van der Pauw geometry, interfaced with Labview.¹⁴⁸ This apparatus was conceived following the NIST recommendations for 4-points probe measurements.⁹⁹ In particular, the quality of the ohmic contacts was checked for each measure. This quality was quantified by the values of the linear regression coefficients of the Ohm-plot of the 8 resistances used to determine the van der Pauw resistances R_a and R_b ⁹⁹: the measure was only accepted if the mean of all coefficients had a minimum value of 0.999. More about the four point probe apparatus can be found in reference ¹⁴⁸.

d. Results and discussion

d.1. About the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium

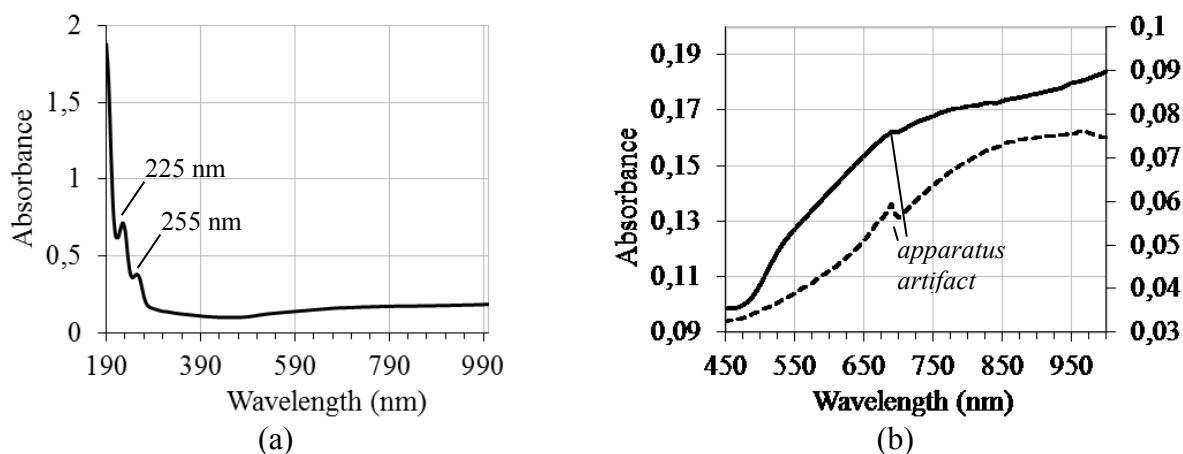


Figure 54. UV-vis-NIR spectrum of the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium, arbitrarily diluted in water: (a) between 190 and 1000 nm; (b) zoom between 450 and 1000 nm with an additional dotted curve corresponding to commercial PEDOT-PSS diluted in water.

The UV-vis-NIR spectrum of the medium obtained after the synthesis first proposed by Salsamendi and coworkers¹³⁹ and diluted in water is given in Figure 54. The EDOT:HAuCl₄:NaPSS weight ratios used for the syntheses lied between 5:5.8:5.6 and 5:3.5:3.4. The absorption spectrum (Figure 54 (a)) shows peaks at 255 nm and 225 nm, corresponding respectively to unreacted EDOT¹⁶⁴, and principally to the absorption of PSS³³ (but also to EDOT) (see also SI for the reference spectra of these reactants). On the contrary, no peak can be seen at 212 or 315 nm: within the limits of this characterization technique, no more AuCl₄⁻ -to which these absorptions correspond¹⁶⁵- can be identified, indicating nearly full consumption of this reactant. The spectrum on Figure 55 (b) additionally shows a broad band beginning at approximately 470 nm and extending to the near IR region, partially corresponding to PEDOT's polaronic and bipolaronic absorbance³³. In this broad band, a shoulder is visible at 540 nm which is absent in the spectrum of commercial PEDOT-PSS diluted in water (dotted curve): this shoulder is attributed to the gold nanoparticles, noted Au Nps, obtained during the synthesis and thus present in the synthesis medium. Actually, it is well known that gold particles of diameters bigger than 2 nm show a surface plasmon resonance peak near 520 nm.¹⁶⁶ The exact position of the peak depends, among others, on the diameter of the particles and on the immediate surroundings of these particles.^{165,166} For instance, in water, surface plasmon resonance on a spherical gold nanoparticle of diameter 48 nm results in a peak at 533 nm¹⁶⁶.

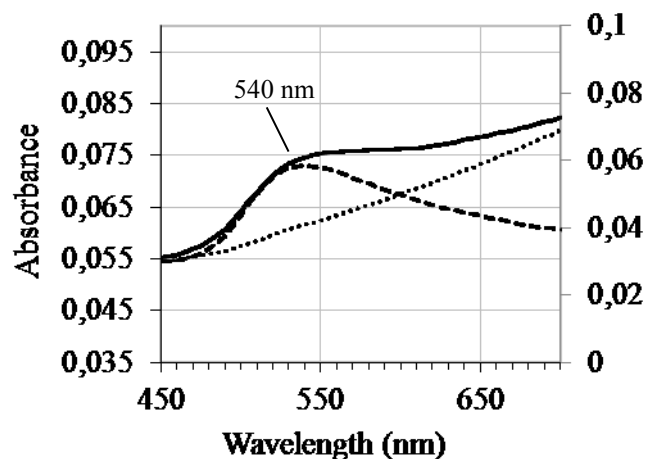


Figure 55. UV-vis-NIR spectrum between 450 and 750 nm: of the diluted Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium (black curve); of the diluted bottom of the centrifugal tube (see text) (large dotted curve); of the diluted surnatant (see text) (small dotted curve). Note that each sample was arbitrarily diluted in water so that the upper curve cannot be obtained by summation of the two lower curves.

Centrifugation-extraction steps of the synthesis medium to isolate the gold nanoparticles confirmed this assignation of the peak at 540 nm, as is shown for example in [Figure 55](#) after one centrifugation. The obtained surnatant was of the same deep blue color than commercial PEDOT-PSS, confirmed by the spectrum of this suspension (small dotted curve) showing virtually no peak at 540 nm. The diluted and sonicated bottom of the centrifuge tube was deep purple and its spectrum (large dotted curve) shows a clearly isolated peak at 540 nm, with no clear broad band at higher wavelengths which could witness the presence of much PEDOT. A DLS analysis of the particles obtained at the bottom of the centrifuge tube after two more such centrifugation-redissolution-sonication cycles gave an average apparent hydrodynamic diameter of 34 ± 5 nm for the Au Nps modelled by spheres.

To better characterize the particles, TEM images of a drop of a crude synthetic medium with EDOT:HAuCl₄:NaPSS weight ratios of 5:5.8:5.6 were taken: they show different objects ([Figure 56](#)):

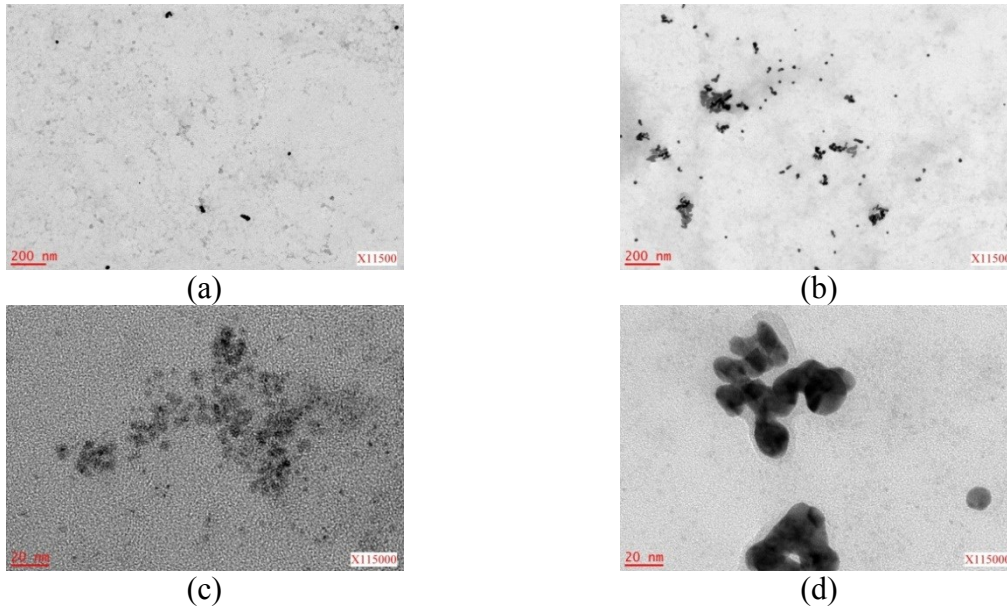


Figure 56. TEM images of two different zones of a drop of the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium (see text) at different magnifications: (a) and (b): $\times 11,500$; (c) and (d): $\times 115,000$; (a) and (c): zone I; (c) and (d): zone II.

In zone I, small spherical particles of 5 ± 1 nm can be seen, especially at strong magnification (Figure 56 (c)). Bigger spheres with spherical particles of ca. 12 ± 7 nm are also very present in the same medium (Figure 56 (b)), as well as some rare serpentine superaggregates which, grossly modeled by spheres, have a diameter of 100 ± 20 nm. In their study Salsamendi and al.¹³⁹ also found spherical particles of 17 nm diameters for analog EDOT:HAuCl₄:NaPSS weight ratios, with no detection of serpentine superaggregates for a comparable 5:5:5 ratio but with these superaggregates in a medium poorer in the PSS stabilizer (10:5:5 EDOT:HAuCl₄:NaPSS in weight). As can be seen in Figure 56 (d), the rather rare superaggregates are clearly surrounded by a slightly contrasted zone which can be interpreted as a polymeric matrix of PEDOT-PSS. By analogy with the PEDOT synthesis in tetrahydrofuran described by Li and coworkers¹⁶⁷, the different objects observed in our study may thus be interpreted as follows. During the synthesis, small spherical monodisperse gold nanoparticles form, which then aggregate into bigger spheres via π - π interaction of the PEDOT adsorbed on them; then these bigger spheres arrange themselves into serpentine superaggregates if there is a lack of the PSS stabilizer.

These characterizations of the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium were enough to confirm its nature.

d.2. 2-in-1 buildup of an Au Np-PEDOT-PSS nanocomposite film

To construct composite films made of gold nanoparticles and PEDOT-PSS, we applied our 2-in-1 deposition procedure to the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium described in the previous part. To distinguish between this medium and the more concentrated one studied in the next part of the present paper, this medium will be called the ‘diluted synthesis medium’ and the next one the ‘concentrated synthesis medium’. The evolution of the thickness of the sample built with the diluted synthesis medium on Si/SiO₂/(bPEI-*al*-PSS)₂ and measured by ellipsometry is given in Figure 57.

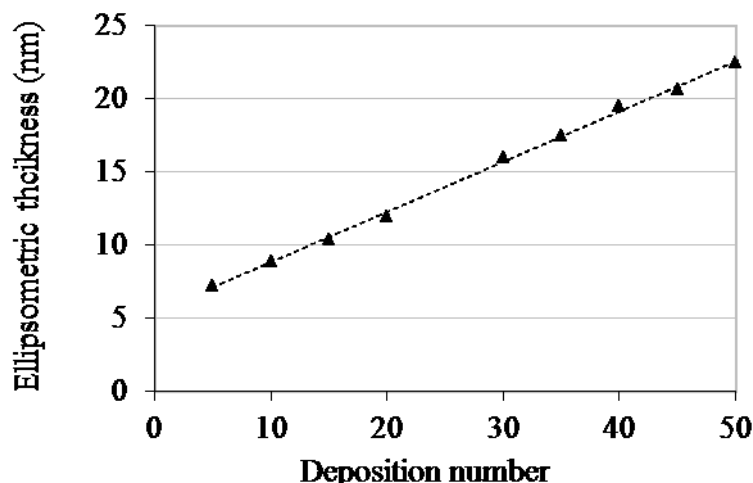


Figure 57. Film thickness, obtained by ellipsometry, of a spin-coated $(Au\ Np\text{-}PEDOT\text{-}PSS)_{50}$ film obtained with dilute synthesis medium (see text) built on a $Si/SiO_2/(bPEI\text{-}al\text{-}PSS)_2$ wafer, as a function of the deposition number n . Note that the dotted line represents the curve obtained by linear regression.

The thickness of the sample increases steadily with increasing deposition number. Furthermore, the growth is linear since deposition number five (the first experimental point acquired) (linear regression coefficient of 0.9983). The film growth rate in the linear regime is equal to 0.3 nm/deposition. This demonstrates that the step-by-step buildup of a film with the medium obtained with the Salsamendi synthesis is indeed possible.

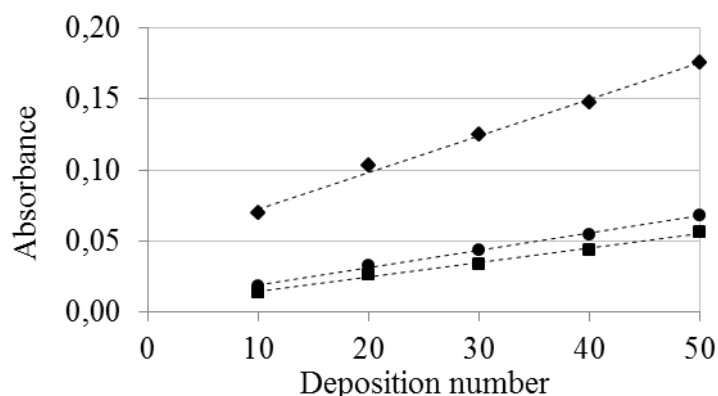


Figure 58. UV-vis-NIR absorbance of spin-coated $(Au\ Np\text{-}PEDOT\text{-}PSS)_{50}$ films obtained with dilute synthesis medium (see text) built on $(bPEI)_1$ precoated quartz substrates, as a function of the deposition number n at different wavelengths: diamonds: 224 nm; squares: 540 nm; circles: 910 nm. Note that the dotted lines represent the curves obtained by linear regression.

To know more about the composition of such a film, successive depositions of a new film were followed by UV-vis-NIR absorption spectrometry (Figure 58): the absorbance at three different wavelengths, respectively 224 nm, 540 nm and 910 nm, do increase with the deposition number. Hence, respectively the PSS ligand, the gold nanoparticles and the PEDOT are all present in the obtained 2-in-1 film and all contribute linearly to its buildup. Finally, it should be noted that, contrary to the result obtained with a pure PEDOT-PSS suspension, this composite film cannot be constructed on a bare quartz surface: to succeed, a

(bPEI)₁ precursor system is needed for the film to adhere to the substrate. Moreover, the construction of a film based only on the gold nanoparticles (as isolated at the bottom of the centrifugal tubes after three cycles of centrifugation-dissolution in water) failed: as shown by an AFM analysis (data not shown), only a monolayer of nearly (because of a non-monodisperse population of spheres) closely packed gold nanoparticles could be obtained.

d.3. Effect of the concentration of the reactants onto the 2-in-1 film buildup

To try to speed up the film construction and to ensure that the composite film is not restricted to a sole monolayer and can grow to higher thicknesses, a new film was constructed with a more concentrated synthesis medium. The concentrations of all reactants of the synthesis were tripled in comparison to the set of experiments just described. Note that here the suspension obtained was not stable: suspended solid particles were observed in the liquid sample. The evolution of the thickness of a film obtained in such conditions is given in [Figure 59](#). Linear buildup of the composite film still takes place (linear regression coefficient 0.9998), and far more rapidly: the growth rate measured over the first twenty depositions reaches 2 nm/deposition, which is about six times faster than with a more dilute synthesis medium.

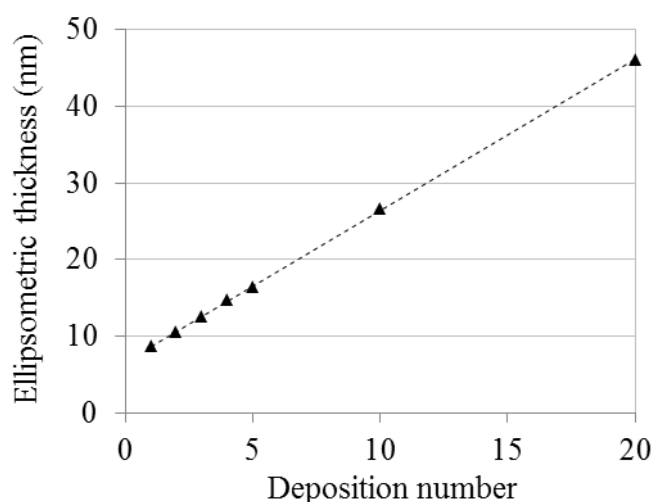


Figure 59. Film thickness, obtained by ellipsometry, of a spin-coated (Au Np-PEDOT-PSS)₂₀ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a Si/SiO₂/(bPEI)₁ wafer, as a function of the deposition number n . Note that the dotted line represents the curve obtained by linear regression.

At this stage, the limit of applicability of ellipsometry was reached: the evolution of the thickness could not be further measured (at high deposition numbers, the absorbance of the film at the laser wavelength becomes too high: this limits the amount of reflected light analyzed by the ellipsometer, rendering the measure less and less acute and finally impossible). To monitor the film buildup at still higher deposition numbers, new films were elaborated under UV-vis-NIR spectrometric control ([Figure 60](#)). The linear deposition of matter (here exemplified at 224 nm with a linear regression coefficient of 0.999) continues beyond twenty depositions, at least until 50 depositions and this, five times more rapidly than with a dilute synthesis medium (compare the 0.0139 units of absorbance/deposition with the one of 0.0026 obtained with the dilute synthesis medium). Assuming this linear evolution being also true for the thickness of the film, even beyond twenty depositions, such a film

obtained with 50 deposition steps of the concentrated synthesis medium should reach a thickness of about 105 nm (as calculated from the linear regression of [Figure 59](#)).

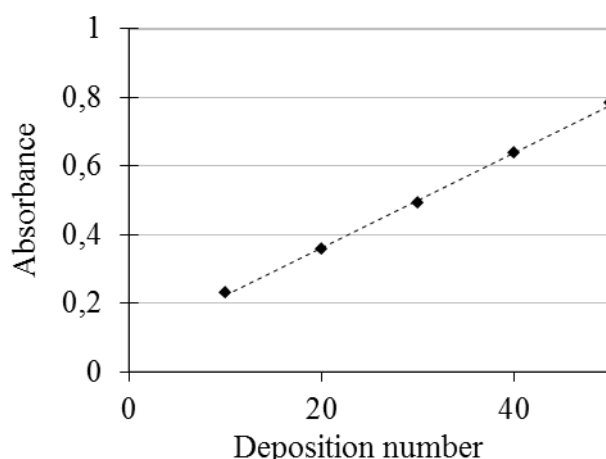


Figure 60. UV-vis-NIR absorbance at 224 nm of a spin-coated $(Au\ Np\text{-}PEDOT\text{-}PSS)_{50}$ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a $(bPEI)_1$ precoated quartz slide, as a function of the deposition number n . Note that the dotted line represent the curve obtained by linear regression.

The surface morphology of the composite film, as obtained by AFM (see [Figure 61](#)), shows ellipsoids approximately 150 nm long and 70 nm large which slightly emerge from a more continuous phase. A quadratic roughness of 7 nm was calculated over a $1\ \mu m \times 1\ \mu m$ surface of the film. These particles that emerge were attributed to gold nanoparticles embedded in PEDOT-PSS; they logically contribute to slightly increase the roughness at the film surface. To confirm and precise this, the concentrated synthesis medium was imaged through transmission electron microscopy at different magnifications ([Figure 62](#)).

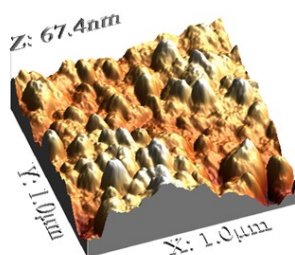


Figure 61. Tapping-mode AFM study of a spin-coated $(Au\ Np\text{-}PEDOT\text{-}PSS)_{50}$ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a precoated $(bPEI)_1$ quartz slide: 3D-height images of a $1\ \mu m \times 1\ \mu m$ surface of the film.

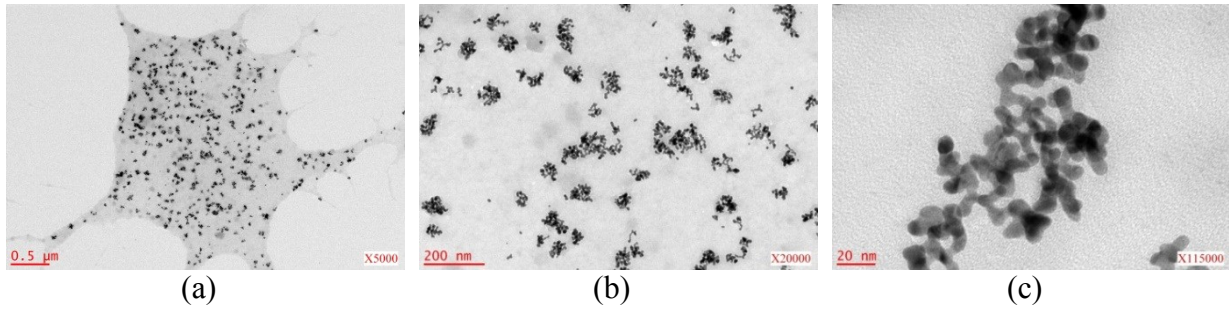


Figure 62. TEM images of a drop of concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium (see text) at different magnifications: (a) $\times 5,000$; (b) $\times 20,000$; (c) $\times 115,000$.

Gold nanoparticles embedded in a polymeric matrix can clearly be seen at a magnification factor of 5,000. At higher magnifications, it becomes obvious that these nanoparticles are formed of what we called serpentine superaggregates of gold nanoparticles in the “About the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium” part above. The serpentine superaggregates, very grossly modeled by a sphere, have a diameter of 84 ± 25 nm and they are composed of smaller spherical particles of $ca. 10 \pm 2$ nm. Having the same lateral dimensions -within experimental uncertainties- as the superaggregates observed in TEM, the ellipsoids observed in AFM must indeed be due to superaggregated gold nanoparticles embedded in PEDOT-PSS. Hence, increasing the concentration of the reactants in the synthesis medium increases the aggregation between the spherical nanoparticles into serpentine superaggregates. This probably explains why the 2-in-1 film buildup is faster with the concentrated medium than with the diluted one.

Moreover, besides giving the possibility to tune the rate of the 2-in-1 film buildup, further consequences of the concentration modification can be predicted for the conductivity of the obtained films. Actually, different organizations of the metallic nanoparticles result in different conducting paths and will affect the overall conductivity if interparticle hopping is the limiting factor of the electronic conduction. Even if the concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium is not stable versus precipitation, its use in 2-in-1 film buildup could be more interesting than the one with a more diluted synthesis medium.

d.4. Conductivities of 2-in-1 Au Np-PEDOT-PSS films

The conductivity of different Au Np-PEDOT-PSS films was checked by van der Pauw conductimetry measurements and compared with a PEDOT-PSS reference. The results are given in [Table 4](#).

	σ (S/cm)	T (K)	t (nm)
(PEDOT-PSS) ₂	0.07	299	100
	0.11	302	
(PEDOT-PSS) ₂ (Au Np-PEDOT-PSS conc.) ₂₀	0.60	300	145
	0.62	302	
(PEI) ₁ (Au Np-PEDOT-PSS conc.) ₂₀	0.57	302	50
(PEI) ₁ (Au Np-PEDOT-PSS dil.) ₆₀	0.41*	299	30

Table 4. Van der Pauw conductivities σ at nearly ambient temperature T of 2-in-1 films of different compositions built on glass substrates. The thickness t correspond to the conducting part of the films and were estimated using the linear relation between deposition number and thickness established above and in ¹⁶³. *Difficult measure: the ohmic-contact correlation factor reached only 0.97.

The conductivity of a reference PEDOT-PSS film, obtained from the commercial suspension, was 0.07 S/cm at 299 K and 0.11 S/cm at 302 K. An analog film was constructed and, over this second film, 20 supplementary depositions of a concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium were added. The conductivity jumped to 0.60 S/cm at 300 K, with a value of 0.62 S/cm at 302 K. Hence, the addition of a PEDOT-PSS system containing Au Nps improves the conductivity of the films by a valuable factor of 6.

The same 20 depositions of a concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium were deposited on a glass substrate precoated with a (PEI)₁ precursor system: the conductivity obtained for this third film was 0.57 S/cm at 302 K. Hence, the good conductivity of the samples containing Au Np-PEDOT-PSS can be reached without the help of any precoat of the commercial PEDOT-PSS. Besides, the influence of the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium concentration on the obtained film conductivity is not obvious: the conductivity was measured with a film of a thickness reaching the limits for a proper conductivity measure. We can therefore conclude that, even though the concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium is less stable, with aggregates formed, it is however totally suitable for 2-in-1 film constructions: the growth rate is high enough for the method to be applicable and the conducting properties of the obtained films are good. With a more dilute synthesis medium, the growth rate becomes too low for the method to be implemented, even though the electric performances of the obtained film are also competitive.

The conductivities of the Au Np-PEDOT-PSS films near room temperature are analog to the one obtained for Salsamendi and coworkers for a film obtained by spin-coating a Au nanorods-PEDOT-PSS suspension in acetonitrile (0.69 S/cm at ambient temperature obtained with a two-point probe method), a suspension obtained after a multistep sequence.¹⁵⁷ The advantage of our method, inspired by the same authors¹³⁹, consists in a more rapid elaboration of the film. Moreover it involves a user- and environment-friendlier solvent, namely water.

The conductivity of the (PEDOT-PSS)₂ (Au Np-PEDOT-PSS)₂₀ sample was also measured above room temperature, the results are given in [Figure 45](#).

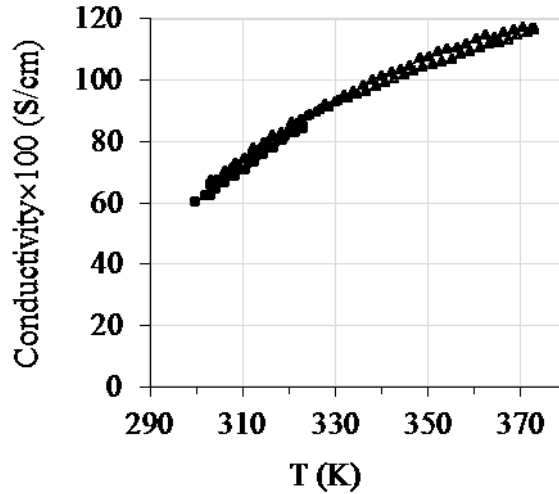


Figure 63. Four point probe conductivity of a spin-coated $(\text{PEDOT-PSS})_2 (\text{Au Np-PEDOT-PSS})_{20}$ film built on a glass slide as a function of temperature. Filled circles: first heating from 303 to 323 K; empty circles: first cooling from 323 to 303 K; filled triangles: second heating from 303 to 373 K and empty triangles: second cooling from 373 to 303 K. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

The conductivity of the film regularly increases with temperature, witnessing a semiconducting behavior for PEDOT-PSS in this temperature range. During this experiment, the ohmic correlation factor lied near 1 (between 0.998 and 1.000, most often 1.000): this film was complete enough to ensure good ohmic contact with its surroundings.

The evolution of the conductivity σ with temperature during the four successive heating or cooling sequences were modeled with different laws: $\ln \sigma = f\left(T^{-\frac{1}{2}}\right)$ corresponding to VRH 1D, VRH with Coulomb gap, CELT and polaronic islands models^{49,140}; $\ln \sigma = f\left(T^{-\frac{1}{3}}\right)$ corresponding to a VRH 2D model¹⁴⁷; $\ln \sigma = f\left(T^{-\frac{1}{4}}\right)$ corresponding to a VRH 3D model¹⁴¹; $\sigma = f(T^{-\alpha})$ with $\alpha = -0.5$ to 8 corresponding to a power law¹⁵³; $\ln \sigma = f(T^{-1})$ corresponding to a Arrhenius law¹⁵⁴; $\sigma = \sigma_0 + C T^{-\alpha}$ (with $\sigma_0 > 0$ and $C < 0$) corresponding to ICS using perturbation theory¹⁵⁵. The best results were obtained with the Arrhenius law and the VRH models for which the correlation factors of the corresponding linear regressions are given in [Table 5](#).

Model	y	x	Correlation factor			
			303 K to 323 K	323 K to 303 K	303 K to 373 K	373 K to 303 K
Arrhenius	$\ln \sigma$	T^{-1}	0,99960	0,99961	0,99996	0,99996
VRH 1D; VRH with Coulomb gap; CELT; polaronic islands.	$\ln \sigma$	$T^{-\frac{1}{2}}$	0,99990	0,99990	0,99999	0,99999
VRH 2D	$\ln \sigma$	$T^{-\frac{1}{3}}$	0,99996	0,99996	1,0000	1,0000
VRH 3D	$\ln \sigma$	$T^{-\frac{1}{4}}$	0,99998	0,99998	1,0000	1,0000

Table 5. Correlation factor obtained for the model $y = a x + b$ tested to describe the evolution with temperature of the conductivity σ of a (PEDOT-PSS)₂ (Au Np-PEDOT-PSS)₂₀ film built on a glass slide during successive heating or cooling sequences. The expressions for y and x are given in the table.

From the obtained correlation factors, VRH 2D and 3D models best fit the experimental data, without the possibility to choose between these two from the available set of experiences. In particular, both VRH models seem to describe the film better than an Arrhenius model. This is a somewhat surprising result, as it means that long range hopping can compete with simple thermal activation even though the temperature domain investigated is higher than the one where VRH is usually observed for PEDOT-PSS (< 300 K)¹⁵².

Moreover, this result contrasts with the one obtained with a PEDOT-PSS film obtained with the same protocol, where ICS models best described the data.¹⁶³ Thus, the introduction of the Au Np into the PEDOT-PSS has more profound consequences on the electronic behavior of the sample than only a simple enhancement of the conductivity at a certain temperature.

Finally, only a slight hysteresis can be seen in the evolution of the conductivity vs. temperature during heating and subsequent cooling. Again, this contrasts with the behavior described for an analogous PEDOT-PSS film without Au Nps, for which a clear hysteresis, attributed to drying process, has been observed.¹⁶³

d.5. Exploiting the strength of lbl assemblies: superconstructions with PEDOT-PSS and Au Np-PEDOT-PSS

One of the strength of the lbl method is that an infinite variety of film compositions can be achieved by changing the composition of the liquid to be deposited, from one deposition to the next. We exploited this to show that alternating sequences of 2-in-1 PEDOT-PSS (here noted PP) depositions with sequences of 2-in-1 Au Np-PEDOT-PSS (here noted AuPP) depositions is now possible. The experiment depicted in [Figure 64](#) and [Figure 65](#) exemplifies the possibility of the buildup of such a superstructured film.

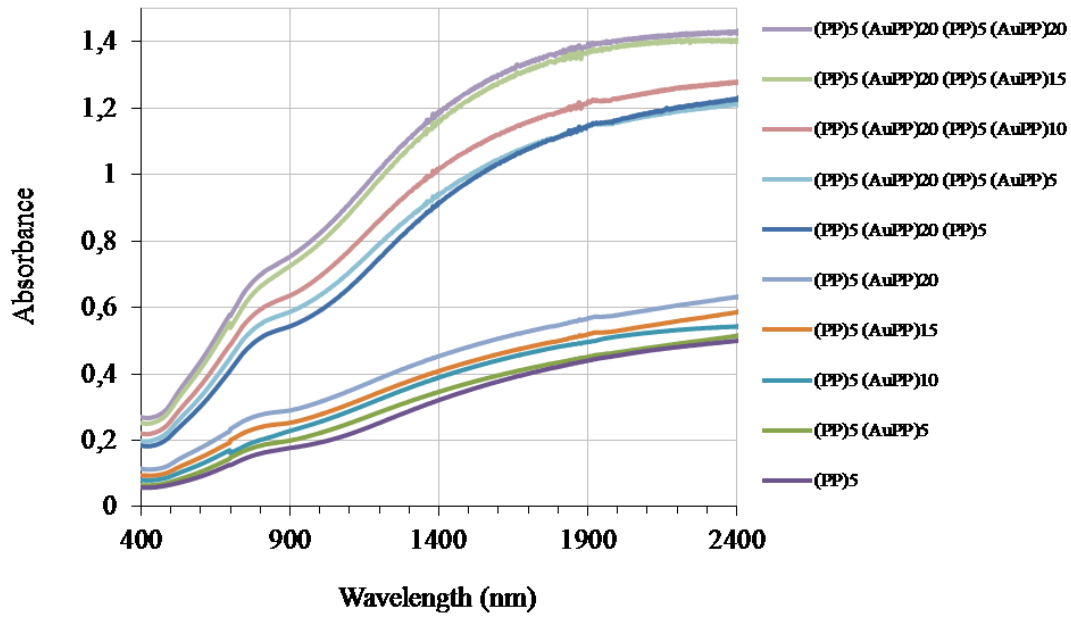


Figure 64. UV-vis-NIR absorbance between 400 and 2500 nm of a spin-coated $(PP)_5 (AuPP)_{20} (PP)_5 (AuPP)_{20}$ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a quartz slide, as a function of the deposition number n . Note that the signal near 720 nm is an artifact due to the spectrometer.

In this example, a film composed of two alternate sequences, composed respectively of 5 depositions of commercial PEDOT-PSS suspension $((PP)_5)$ and of 20 depositions of concentrated Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium $((PP)_5 (AuPP)_{20})$, was built on a bare quartz substrate. Such a ‘supersandwich’ or ‘millefeuille’ structure indeed builds up, as can be seen by the continuous increase of the absorbance at all wavelengths between 400 and 2500 nm, even after a sequence change (Figure 64). This indicates that PEDOT and, if the case, Au Nps are deposited throughout the whole process.

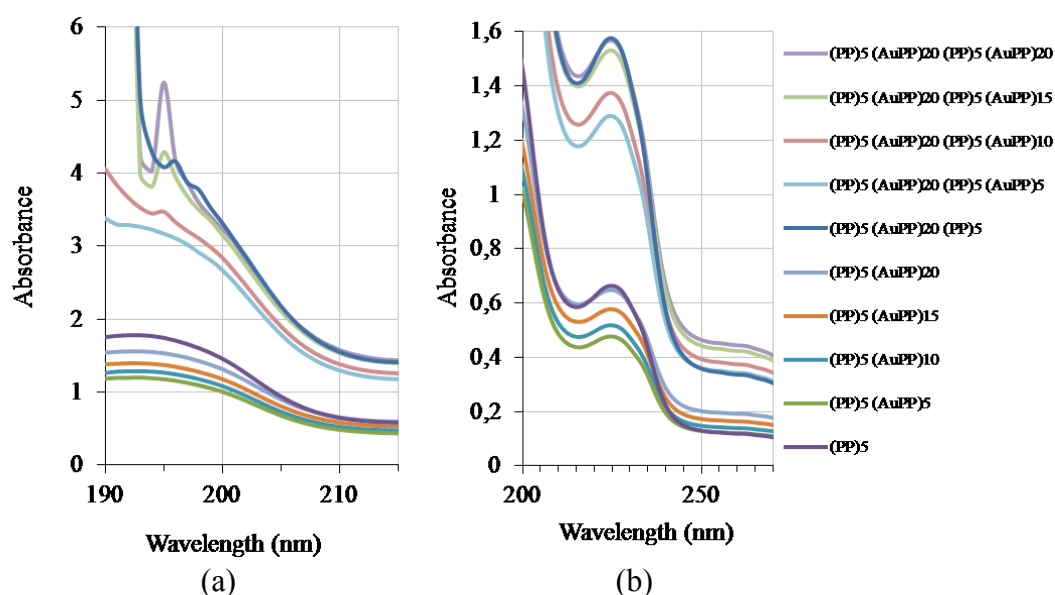


Figure 65. UV-vis-NIR absorbance of a spin-coated $(PP)_5 (AuPP)_{20} (PP)_5 (AuPP)_{20}$ film obtained with concentrated synthesis medium (see text) built on a quartz slide, as a function of the deposition number n : between 190 and 220 nm (a); between 200 and 250 nm (b). Note the signal saturation (absorbance > 4) at high deposition numbers in (a): no absolute signification can there be given to the absorbance.

The evolution of the spectrum of the film between 190 and 400 nm is less straightforward (Figure 65). Yet, when increasing the deposition number within an AuPP sequence, the peaks at 195 nm and 225 nm increase; the same happens when adding a PP sequence onto an AuPP sequence. But by changing from PP to AuPP, the absorbance at 195 nm as well as the one at 225 nm decrease (as seen by going from $(PP)_5$ to $(PP)_5 (AuPP)_5$ or from $(PP)_5 (AuPP)_{20} (PP)_5$ to $(PP)_5 (AuPP)_{20} (PP)_5 (AuPP)_5$). No clear peak at 255 nm can be seen, so the peaks at 195 and 225 nm can be mainly attributed to PSS (see the “Supporting information” part for the reference spectra of the reactants). Thus, it seems that during the deposition of Au Np-PEDOT-PSS, some PSS from the underlying PEDOT-PSS system is washed away during the first five deposition steps on the one side, while on the other side PEDOT and Au Np attach to the film with no visible restriction. Although the origin of this behavior must lie in the competition between PSS deposition and water dissolution, the precise reasons for this apparent behavior remain unclear.

Apart from this, continuity in the conducting species PEDOT and Au Np depositions is observed when changing the sequence of deposition. As so, constructions can be obtained with gold nanoparticles distributed differently into the final film, by simply varying the sequences deposited. This can be especially precious in the tuning of the conductivity of a given film.

Moreover, such ‘millefeuille’ constructions are interesting for more practical reasons since they solve the problem of Au Np-PEDOT-PSS film adherence on substrates evidenced above, where it was shown that such a film could not be constructed on bare quartz. By using a PEDOT-PSS precursor system, Au Np-PEDOT-PSS films can be constructed on all surfaces where PEDOT-PSS can be deposited. Furthermore, this could probably still work if Au Np-PEDOT-PSS films are constructed on PEDOT-PSS precursor systems build with surfactant formulated to enlarge the panel of surfaces where PEDOT-PSS can be applied.¹⁴⁶

e. Conclusion

The potential offered by the 2-in-1 PEDOT-PSS deposition method now clearly emerges: it combines PEDOT-PSS buildup with the possibility to insert metallic nanoparticles well distributed into the film, while keeping a control of the thickness of the film at the nanometric scale.

In the growing area of light harvesting enhancement in OSC, this could simplify the methods currently used for including gold nanoparticles in a PEDOT-PSS film of tailored thickness: linking of the gold nanoparticles through silanization of the ITO electrode¹³⁷ could for example be avoided by 2-in-1 depositing an Au Np-PEDOT-PSS medium.

What we have demonstrated for gold can furthermore be certainly extended to other metals like for example silver or palladium, whose combined synthesis with PEDOT and PSS has already been described.^{160,161}

More generally, superstructures at the nanometric scale, like the ‘millefeuille’ structure presented, but with further mixing of different nanoparticles at different controlled strata of the film will now be reachable in a very simple way.

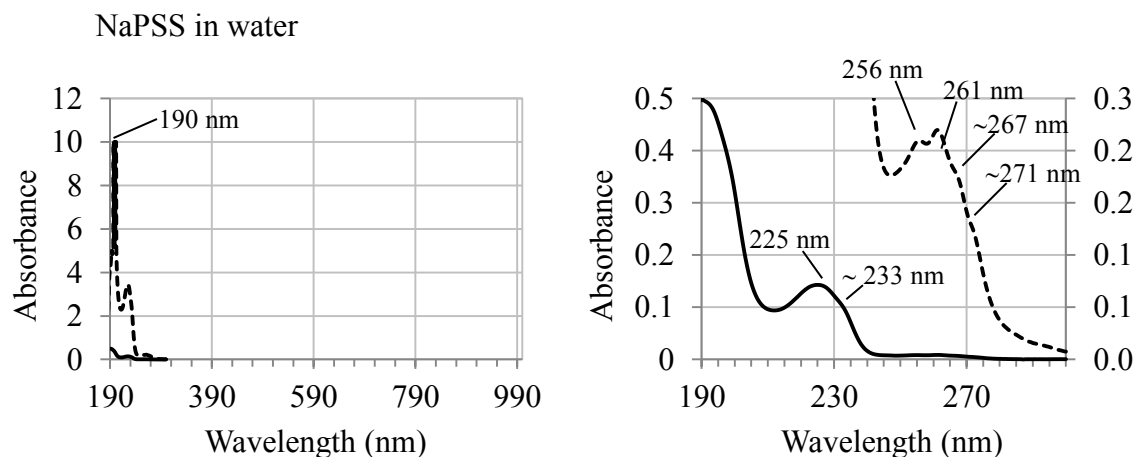
f. Acknowledgements

CdSA was supported by the French “Ministère de l'Éducation nationale” and by the French “Agence Nationale de la Recherche” (ANR-10-BLAN-0818 "Biostretch").

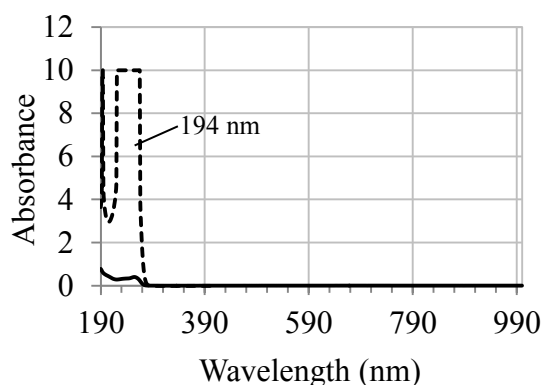
g. Supporting information

UV-vis-NIR absorption: reference spectra

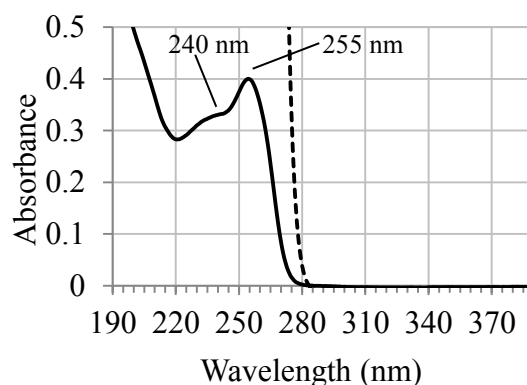
The UV-vis-NIR absorption spectra between 190 and 1000 nm of some components of interest dissolved in water are given in this part. If needed, spectra at low (plain curves) and high (dotted curves) arbitrary dilution are given. Magnifications in a certain wavelength interval are also given for comparison with the Au Np-PEDOT-PSS synthesis medium discussed in the main text.



EDOT in water

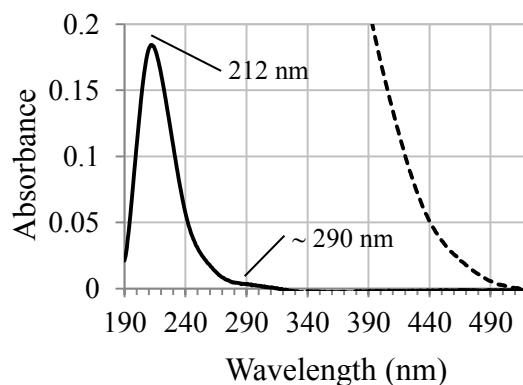
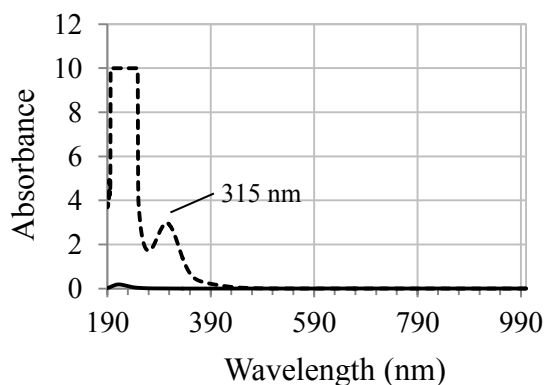


(a)

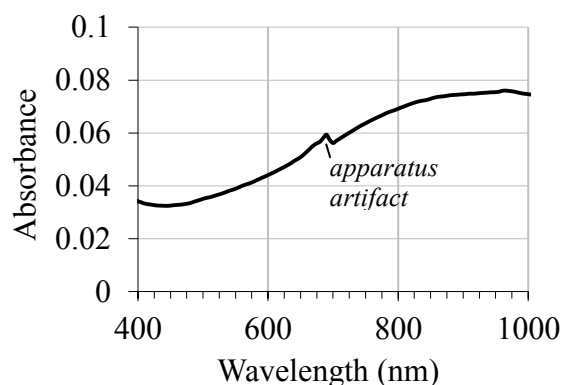
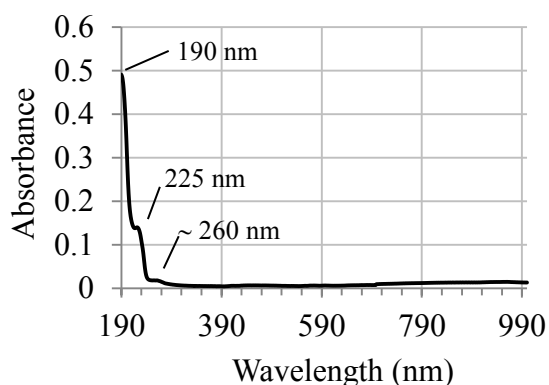


(b)

HAuCl₄ in water



Commercial PEDOT-PSS in water



D. CONCLUSION

La méthode de dépôt couche-par-couche a été étendue en une méthode, appelée 2-en-1, qui évite le dépôt alterné d'espèces de charges opposées, à condition de déposer des complexes de polyelectrolytes. Il a en effet été montré que des films d'épaisseur nanométrique contrôlée pouvaient être établis selon cette méthode dans plusieurs cas, celui du PEDOT-PSS, du bPEI-PSS, du PAH-PSS, du PDADMA-PSS.

L'interprétation voire la prévision de la faisabilité de cette méthode doit maintenant être affinée. Si le lien avec les phénomènes ayant lieu dans la suspension initiale ont été établis, la difficulté de l'étude réside dans le fait que les phénomènes envisagés dépendent très fortement de la cinétique, en particulier dans certains cas, de la cinétique sédimentation. De plus, l'extension possible de cette méthode à des complexes faisant intervenir un seul polyélectrolyte associé à une autre espèce de charge complémentaire doit être envisagée. En effet, le cas du PEDOT-PSS peut déjà être considéré comme un cas limite, l'une des deux entités, le PEDOT, étant en réalité non pas un polycation mais seulement un oligocation.

La construction contrôlée de films nanométriques de PEDOT-PSS étant maîtrisée, il s'est alors agi de chercher des méthodes permettant son dépôt sur le PDMS, dépôt qui, sans autre action, ne s'effectue pas : le PDMS est fortement hydrophobe et n'a aucune affinité pour la suspension aqueuse de PEDOT-PSS. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

III. FILMS CONDUCTEURS SUR DU PDMS TRAITÉ

A. PROBLÉMATIQUE

Le but de cette partie est d'arriver à déposer des films 2-en-1 de PEDOT-PSS sur des substrats de PDMS.

En effet, il a été vérifié que la réalisation, à la tournette, dans les conditions habituelles (5000 rpm, 5000 rpm/s et 30 s), de 5 dépôts successifs de suspension commerciale de PEDOT-PSS sur du PDMS non traité était, comme prévu, un échec :

- aucune couleur bleue n'était visible à l'œil nu sur le PDMS, contrairement à ce qui peut être observé sur une lame de verre ou de quartz ;
- aucune conduction n'a pu être mesurée, à l'aide d'un multimètre, à la surface du PDMS.

Autrement dit, sans traitement préalable du PDMS, fortement hydrophobe, le dépôt de la suspension aqueuse, et donc hydrophile par nature, de PEDOT-PSS ne se fait pas : aucune adhésion n'est possible entre le gel de polyélectrolyte et le polymère.

Dans cette perspective, deux stratégies ont été envisagées. La première a consisté à traiter le PDMS par un nouveau type de polymérisation plasma, la polymérisation plasma d'EDOT, la seconde, à le recouvrir d'un dépôt d'or par pulvérisation cathodique.

La première stratégie met en œuvre un concept novateur : à notre connaissance et au vu de la littérature publiée sur le sujet, seule une équipe a déjà réalisé la polymérisation plasma de l'EDOT¹⁶⁸⁻¹⁷⁰. Toutefois, cette opération a été effectuée *per se* et sur des substrats modèles en verre. Notre objectif est tout autre : il s'agit de produire un PDMS sur lequel est fixé de manière covalente du PEDOT dopé pour obtenir un substrat capable d'accueillir un film de PEDOT-PSS, grâce à un traitement plasma contrôlé. L'adhésion serait facilitée par la ressemblance chimique des deux matériaux, grâce à la présence de PEDOT dopé, et/ou par une hydrophilie augmentée grâce à la présence, à la surface du PDMS, de groupes hydroxyles. De manière complémentaire, l'obtention d'un matériau conducteur à partir de la seule polymérisation plasma d'EDOT sur le PDMS, sans dépôt subséquent de PEDOT-PSS, pourrait également s'avérer des plus intéressantes. Dans les deux cas, la conduction obtenue pour ce matériau serait suffisante pour des utilisations dans des dispositifs électroniques comme des cellules photovoltaïques extensibles, des OLED extensibles ou des OFET extensibles.

La deuxième stratégie vise également à déposer du PEDOT-PSS sur du PDMS, ce dernier étant cette fois-ci traité par une pulvérisation cathodique d'or rendant le matériau plus hydrophile.¹⁷¹ Le soubassement conducteur obtenu dans ce cas vise à ouvrir l'utilisation de ce matériau à l'électrochimie flexible. En effet, dans ce cas, l'or conducteur constituerait un conducteur électronique capable de transporter de forts courants. Le PEDOT-PSS transmettrait, quant à lui le signal électronique à diverses espèces rédox, et en particulier des enzymes (ascorbate oxydase¹⁷², glucose oxydase¹⁷³, peroxydase de raifort (*horseradish peroxidase* HRP)¹⁷⁴ ou acétylcholinestérase (AChE)¹⁷⁵), incluses dans la matrice, comme cela a déjà été prouvé le cas d'électrodes non flexibles. L'intérêt de films 2-en-1 serait alors de pouvoir profiter de la versatilité de la technique couche-par-couche. Signalons d'ailleurs que, dans le cas d'un PDMS recouvert d'or, le PEDOT-PSS pourrait plutôt, si nécessaire, être déposé sur le substrat par électropolymérisation.

Avant la description des travaux qui ont été entrepris dans ces deux directions, la précision de la signification de certains termes semble nécessaire :

- étirement : le terme d'étirement désignera l'action exercée par l'expérimentateur sur le matériau étudié. Dans le cadre des études présentées, réalisées sous élongation uniaxiale, l'étirement sera défini par le rapport entre la distance séparant deux mors maintenant l'échantillon dans une position donnée et la distance séparant ces mors à l'introduction dans le dispositif de l'échantillon au repos mécanique ;
- allongement relatif : le terme désigne la réponse de l'échantillon à l'étirement : dans une direction donnée, elle correspond au rapport de la longueur réelle de l'échantillon sous élongation uniaxiale à sa longueur initiale au repos mécanique ; dans le cas d'une hystérèse lors de la relaxation d'un échantillon après étirement provoquant une déformation plastique, elle ne s'identifie pas forcément avec l'étirement imposé : l'échantillon peut se gauchir à l'échelle macroscopique, se trouvant alors plus long que la distance séparant les mors d'étirement ;
- fissures : fentes entre les lèvres desquelles il n'y a pas de matière ;²⁰
- craquelures : fentes contenant soit des fibrilles (de diamètre environ 20 nm) fortement étirées séparées par du vide, soit des microcavités sphériques (de l'ordre de 10 nm) enfouies dans la matrice polymère). Les deux bords d'une craquelure enferment une proportion de matière voisine de 50 %.²⁰

B. TRAITEMENT PAR PLASMA EDOT

1. TRAITEMENT DU PDMS

a. Justification du choix de la technique

La technique de polymérisation plasma basse pression est une technique maîtrisée dans l'équipe de l'IS2M¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ et qui permet la fonctionnalisation du PDMS par de l'anhydride maléique, puis le dépôt subséquent de divers systèmes multicouches, tout en gardant le matériau étirable, sans fissures dans les dépôts réalisés^{179,180}. Toutefois, elle conduit à introduire à la surface du PDMS une espèce à la fois non conductrice, l'anhydride maléique polymérisé, hydrolysé ou non, et de chimie différente de celle du PEDOT-PSS.

Pour garder les bénéfices de la polymérisation plasma sur le PDMS tout en évitant ses inconvénients, l'idée a émergé de remplacer l'anhydride maléique par l'EDOT. Ceci permettrait en effet de réaliser un PEDOT lié de façon covalente au PDMS et donc plus résistant à l'étirement, pouvant être utilisé tel quel ou pouvant servir de base au dépôt multicouches à base de PEDOT-PSS.

À notre connaissance, la polymérisation plasma de l'EDOT n'a été décrite dans la littérature que par Dams et Vangeneugden en 2006¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, quelques autres publications ayant traité la polymérisation plasma d'autres polymères conducteurs¹⁸¹⁻¹⁸³. Dans les travaux de Dams et Vangeneugden¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, l'EDOT a été polymérisé par polymérisation plasma pulsée à pression atmosphérique, dans une atmosphère de diazote N₂ contenant 1 % de dioxygène O₂. Toutefois, la polymérisation plasma de l'EDOT (plus rapidement notée « traitement plasma EDOT » par la suite) n'a jamais été envisagée sur un substrat élastomère comme le PDMS. Elle a donc été tentée dans le but de servir de support à la construction de nanofilms de PEDOT-PSS sur le matériau ainsi obtenu. Le temps disponible n'a pas permis d'aller au bout de l'exercice, mais l'étude réalisée semble toutefois suffisamment innovante et prometteuse pour que, même incomplète, elle soit détaillée ici.

b. Principe de la technique de dépôt**b.1. Plasmas froids¹⁸⁴**

Un plasma est un état de la matière obtenu par création d'une décharge électrique dans un gaz. L'ionisation qui s'ensuit crée un milieu, le plasma, contenant à la fois des particules neutres et des particules chargées (électrons et ions). Un plasma peut être décrit comme un « gaz quasi neutre ». En effet, dans sa presque totalité, il contient des zones neutres dans lesquelles les densités de charges positives et négatives s'équilibrent. L'adjectif « quasi » renvoie au fait qu'un plasma contient cependant également des zones très localisées, de quelques dizaines de micromètres, où se concentrent soit des charges positives, soit des charges négatives. Ces zones sont à l'origine de champs électriques coulombiens, dont la très longue portée, bien au-delà de ces zones elles-mêmes, est finalement responsable d'un comportement collectif du plasma : les particules chargées se meuvent suivant les lignes de ces champs. Ce comportement collectif distingue un plasma d'un gaz, dans lequel, pour ce dernier, les particules se meuvent indépendamment les unes des autres et où ce sont les collisions aléatoires entre particules qui vont finalement dicter à chacune sa trajectoire.

Le type de plasma utilisé dans cette étude est un plasma dit « froid » (*cold plasma*). Il s'agit d'un plasma généré dans un gaz à faible pression dans lequel l'énergie translationnelle des électrons (leur température, au sens de la théorie cinétique des gaz) est bien plus importante que celles des particules plus lourdes, neutres ou ioniques, dont la température peut, elle, être proche de l'ambiante. C'est cette dernière caractéristique sur les particules lourdes qui est à l'origine du terme « plasma froid ».

b.2. Polymérisation plasma^{179,184}

L'expression « polymérisation plasma » est utilisée pour désigner de façon plus rapide un procédé également appelé « dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma » (*plasma enhanced chemical vapor deposition PECVD*). La polymérisation plasma permet de déposer, sur un substrat donné, des films minces (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres) appelés « polymères plasma ».

Dans ce procédé, un plasma est généré à l'intérieur d'un réacteur, au sein d'une phase gazeuse contenant le monomère choisi. Dans le cas étudié ici, le monomère est supposé polymérisable, au sens traditionnel de ce terme (i.e. donnant naissance à un enchaînement plus ou moins long de la même unité de répétition, directement issue de ce monomère, sans fragmentation de ce dernier).

Dans le réacteur, plusieurs processus ont lieu simultanément ; ils sont résumés sur la [Figure 66](#). Comme ils sont principalement basés sur des mécanismes radicalaires, les énergies de dissociation homolytique étant plus faibles que les énergies d'ionisation, seuls ceux-ci seront explicités dans ce qui suit. À l'intérieur du plasma, le monomère, excité, peut polymériser suivant un mécanisme radicalaire, initié par les espèces réactives du plasma, puis se déposer sur le substrat (chemin 1). Mais, et c'est là que réside toute la différence avec la polymérisation radicalaire traditionnelle, le monomère peut également être converti en radicaux issus de fragmentations et de réarrangements atomiques, à l'intérieur du monomère (chemin 2). Les différents types de radicaux obtenus peuvent alors polymériser, puis se déposer sur le substrat (chemin 3). Le monomère peut aussi être converti en divers produits non polymères (chemin 4), ce que peuvent également faire les différents radicaux présents dans le milieu (chemin 5). Enfin, le film formé peut se dégrader en divers produits (chemin 6).

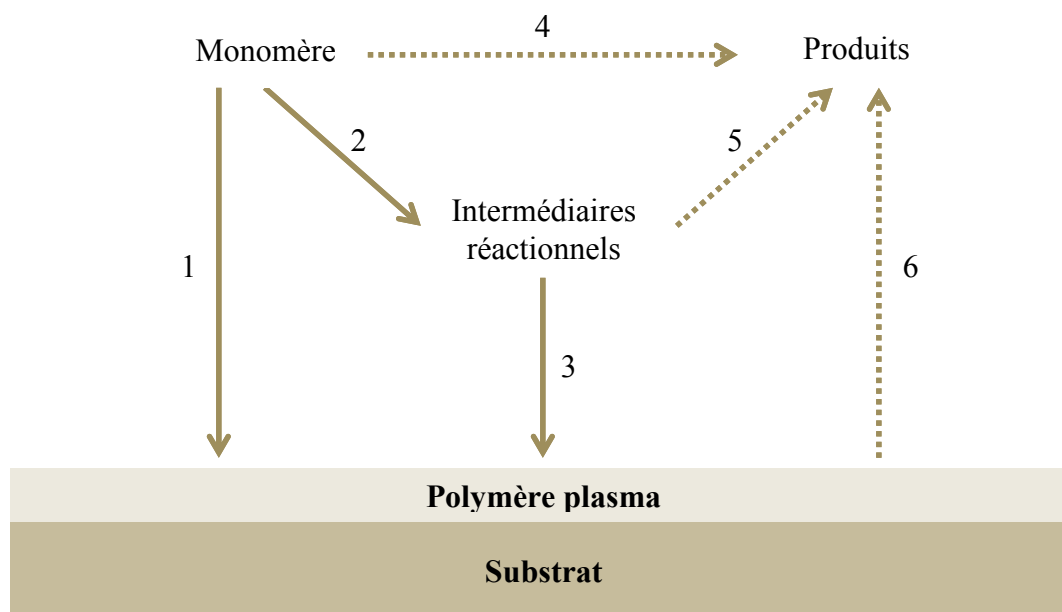


Figure 66. Processus à l'œuvre dans une polymérisation plasma. Flèches continues : processus contribuant au dépôt de polymère ; flèches pointillées : processus contribuant à la formation de produits volatils.¹⁸⁴.

Dans le réacteur, le substrat peut lui-même se trouver activé au contact du plasma, puis transformé. Le substrat, le PDMS dans le cas de ce travail, présente alors des espèces radicalaires de surface. Il devient, lui aussi, source de fragments retournant en phase gazeuse sous forme d'intermédiaires réactionnels ou de produits. Des liaisons covalentes peuvent donc se créer entre le film polymère et les sites radicalaires présents en surface du substrat ; elles expliquent l'adhésion du film sur le substrat. Par conséquent, un polymère plasma se distingue en général des polymères obtenus avec des méthodes traditionnelles de polymérisation. En effet, un polymère plasma est formé selon un mécanisme dans lequel les fragmentations et réarrangements atomiques à l'intérieur du monomère ne sont pas rares. De plus, dans le polymère plasma, des espèces issues du substrat peuvent être incorporées. Ce qui est appelé polymère plasma est finalement un film macromoléculaire de composition très variée, même à partir d'un unique monomère.

Pour un monomère donné, les propriétés du polymère plasma synthétisé dépendent très fortement des paramètres expérimentaux choisis à savoir la pression et le débit volumique gazeux à l'intérieur du réacteur, ainsi que la fréquence d'excitation et la puissance du générateur utilisé pour réaliser le plasma.

Le réacteur utilisé dans cette étude est alimenté par un générateur délivrant un courant alternatif dans les radiofréquences. Deux modes de fonctionnement du générateur sont possibles :

- le mode continu : dans ce cas, les radiofréquences sont délivrées par le générateur de manière continue ; ce mode conduit à la formation de films de polymère plasma fortement réticulés ;
- le mode pulsé : dans ce cas, les radiofréquences sont délivrées par le générateur sous forme d'impulsions. Sur l'intervalle de temps de durée t_{on} , les radiofréquences alimentent les électrodes alors que sur l'intervalle de temps de durée t_{off} , les radiofréquences sont interrompues. Ces deux durées permettent de définir ce que l'on appelle le cycle de marche du

réacteur : il correspond simplement à la fraction temporelle d'allumage du générateur et s'exprime comme le rapport $t_{on}/(t_{on}+t_{off})$. Sur l'intervalle de temps de durée t_{on} , il y a formation d'espèces actives aussi bien dans la phase gazeuse que sur la surface à traiter, en même temps que polymérisation des radicaux. Sur l'intervalle de temps de durée t_{off} , il y a disparition quasi-instantanée des électrons et des ions ; les radicaux, seuls restant, se combinent entre eux et le film de polymère se forme.

Le cycle de marche, la fréquence des pulses et la puissance du générateur gouvernent la cinétique de dépôt et la composition chimique du film polymère formé. En mode continu, des puissances élevées conduisent par exemple à des croissances de film rapides et à des films dont la composition finale révèle un fort taux de fragmentation du monomère (i.e. un faible taux de rétention de celui-ci). En mode pulsé, l'association d'une faible puissance et d'un faible cycle de marche aboutissent à une composition chimique plus simple du film formé puisque le nombre des fragmentations est plus faible (fort taux de rétention). Ceci se fait toutefois au prix d'une faible vitesse de dépôt du polymère plasma.

b.3. Montage utilisé

Le schéma du montage utilisé pour les expériences de polymérisation plasma est donné sur la Figure 67. Ce montage comprend un réacteur plasma à couplage inductif, cylindrique et en verre dont les caractéristiques sont les suivantes :

- diamètre : 6 cm ;
- volume : 680 cm³ ;
- pression minimale : $5 \cdot 10^{-4}$ mbar ;
- perte en vide : 10^{-10} kg.s⁻¹.

À l'intérieur du réacteur, un support de verre permet d'accueillir une grille en aluminium sur laquelle est déposé le substrat à traiter.

Le réacteur est relié d'un côté à un tube contenant le monomère choisi (appelé « source de monomère » dans la suite de ce manuscrit) et, de l'autre, à une pompe à vide comprenant deux étages (Edwards), reliée à un piège à azote liquide. La pression à l'intérieur du réacteur est contrôlée à l'aide d'une jauge de pression de type Pirani. Sur le tube contenant le monomère, un bouchon vissable permet de réguler le débit en monomère dans le réacteur. Toutes les pièces du montage sont assemblées avec des raccords cajon sans graisse.

Autour du réacteur sont enroulées 5 spires de cuivre (section du fil de cuivre : 4 mm) reliées à un générateur de radiofréquences à 13,56 MHz, de modèle Cesar 133 (Dressler). Une boîte d'accord LC de modèle VM 1500W-ICP (Dressler) permet d'adapter les impédances du générateur et du réacteur. Lors du dépôt d'un film mince par plasma pulsé, les impulsions de décharge sont suivies à l'aide d'un oscilloscope.

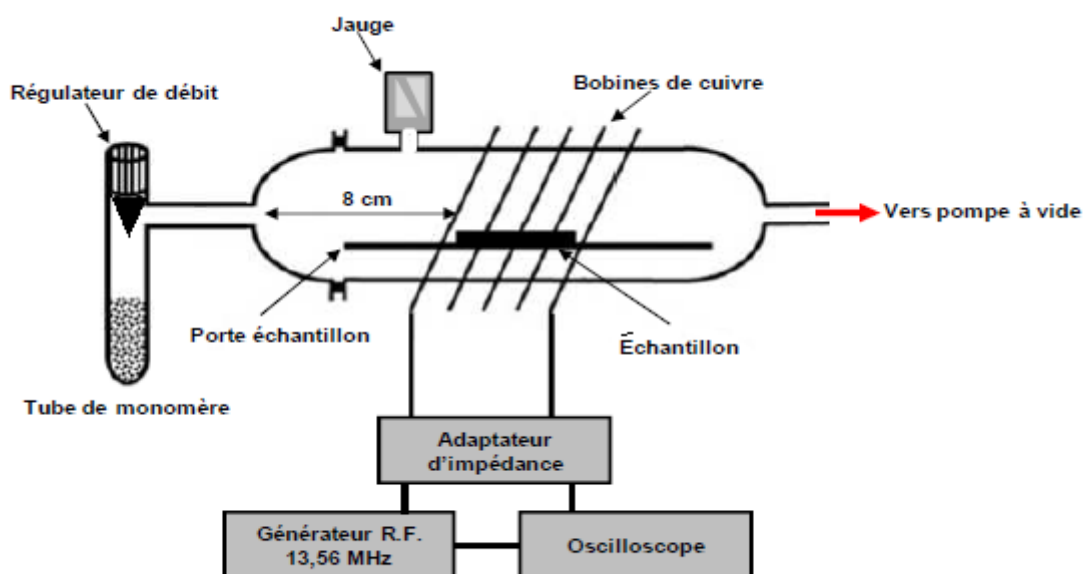


Figure 67. Montage de polymérisation plasma.¹⁸⁰

c. Matériel, méthodes et caractérisations

c.1. Matériel

Films de PDMS

Les films de PDMS ont été moulés par Statice Santé (Besançon, France) à partir de l'élastomère MED-4750 (NuSil Technology LLC, Carpintiera, USA), un silicone de qualité médicale. Cet élastomère est réticulé par hydrosilylation entre un prépolymère de PDMS porteur de groupes vinyles $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ et un copolymère de méthyl-, diméthyl- et hydrogénosiloxane servant de réticulant, cette réaction étant catalysée par le platine et réalisée à 116°C (Figure 68).

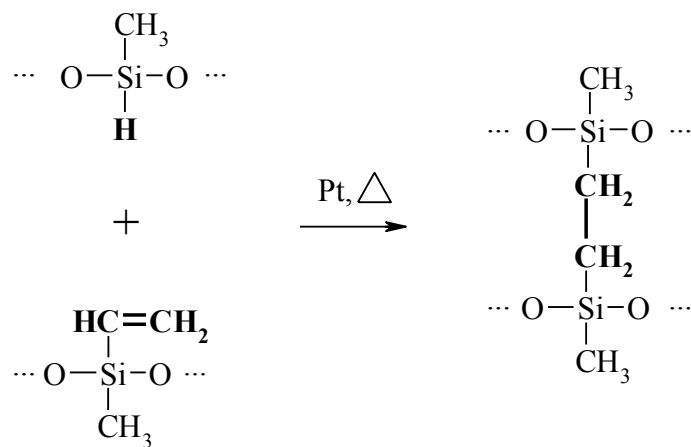


Figure 68. Hydrosilylation à l'œuvre dans la réticulation d'élastomères réticulables à froid.¹⁹

L'élastomère contient également 30 % de silice amorphe jouant le rôle de charges renforçantes. NuSil Technology LLC revendique pour cet élastomère les caractéristiques suivantes : densité de 1,16, dureté de 50 (échelle Durometer de type A), élongation maximale de 1000 %, résistance à la traction (*tensile strength*) de 10,0 MPa, résistance à la déchirure (*tear strength*) de 44,1 kN/m et contrainte de 2,1 MPa pour un étirement de 200 %.¹⁸⁵ Les films de PDMS, d'une épaisseur de 300 μm ¹⁸⁶, sont obtenus à partir de cet élastomère par mise sous presse thermique entre deux plaques de verre. En sortie de presse, ces films sont conditionnés entre deux films protecteurs de poly(éthylènetéréphtalate) PET puis stockés. Ces films, débarrassés de leurs films protecteurs, ont été utilisés tels quels.

Monomère

L'éthylènedioxythiophène (EDOT) a été acheté chez Aldrich et a été utilisé tel quel.

c.2. Méthodes

Avant chaque expérience, le réacteur est nettoyé par un plasma air continu de 60 W pendant 30 min puis il est remis à l'atmosphère. Le ou les substrats sont alors placés au centre du réacteur (Figure 67). L'EDOT est introduit dans le tube à monomère et dégazé trois fois. Après que le réacteur a été placé sous vide, à une pression de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, les vapeurs de monomère y sont introduites à une pression constante de 0,2 mbar. Le plasma est alors initié, équilibré en mode continu pendant 15 s sous une puissance choisie entre 20 et 50 W, puis passé en mode pulsé (fréquence des pulses : 816 Hz ; cycle de marche du réacteur : 2%). Après une durée de traitement choisie entre 2 et 20 min, l'émission des radiofréquences est coupée, tandis que le flux de monomère est maintenu dans le réacteur pendant 2 min supplémentaires, pour parachever les réactions entre les radicaux subsistant à la surface du dépôt. Lorsque la pression est redescendue à $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, le réacteur est remis à l'atmosphère. Dans certains cas, la phase gazeuse, toujours à une pression totale de 0,2 mbar, contenait, en plus de l'EDOT, soit $1,00 \cdot 10^{-2}$ mbar d'eau, soit $1,00 \cdot 10^{-2}$ mbar d'air atmosphérique. Dans le premier cas, un tube à monomère double a été employé ; dans le second, un robinet d'ouverture à l'atmosphère présent dans le montage a été partiellement ouvert.

c.3. Caractérisations

Ellipsométrie

Le modèle, composé de 4 couches, utilisé pour caractériser le dépôt obtenu sur un wafer de silicium traité par plasma EDOT a été le suivant :

- silicium d'indice de réfraction $N = 4,1501$ (réel) et $k = 0$ (imaginaire) ;
- oxyde de silicium avec $N = 1,4607$, $k = 0$ et une épaisseur déterminée par la mesure avant le traitement plasma ;
- dépôt étudié avec $k = 0$, N et l'épaisseur étant déterminés par la mesure ;
- air avec $N = 1.0000$ et $k = 0$.

Angle de contact

Les angles de contact de l'eau sur les échantillons ont été mesurés à l'aide d'un appareil DSA 100 (Krüss, Hamburg, Allemagne). Pour chaque échantillon, au minimum 8 et la plupart du temps 10 gouttes de 2 μL ont été déposées sur l'échantillon. Pour chaque goutte, l'angle de contact a été mesuré automatiquement par l'appareil en mode tracking, la goutte étant modélisée par une sphère et la valeur d'angle étant la valeur moyenne entre celui mesuré à gauche et celui mesuré à droite. L'angle de contact finalement donné dans ce manuscrit pour chaque échantillon est l'angle moyen calculé à partir de ces 8 à 10 valeurs.

Spectrométrie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur l'appareil Evolution 220 (Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France). Pour réaliser l'analyse, les échantillons élastomères à étudier ont été déposés sur une lame de quartz.

Spectrométrie d'absorption moléculaire IR-ATR

Les spectres d'absorption IR-ATR ont été enregistrés sur l'appareil l'IFS 66/S (Bruker Optik, Billerica, MA, USA), sur cristal de germanium ou sur diamant.

Mesure de résistance – méthode à deux pointes

Un multimètre 85III (Fluke, Everett, États-Unis) a été utilisé pour mesurer la résistance d'échantillons.

d. Résultats et discussion

d.1. Influence de la durée du traitement

Des échantillons de PDMS de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ont été traités par un plasma EDOT sous une pression totale de 0,2 mbar et une puissance de 20 W, la durée du traitement ayant varié entre 2 et 20 min. Pour chaque durée, deux échantillons de PDMS ont été traités en même temps : l'un était placé près de la source d'EDOT, l'autre à une distance supérieure. Pour chaque durée, un morceau de wafer de silicium a été également traité en même temps que les morceaux de PDMS.

Afin de contrôler le bon fonctionnement du dispositif de traitement plasma, l'épaisseur ainsi que les indices de réfraction, supposés réels, des dépôts réalisés par plasma EDOT sur les wafers de silicium traités ont été mesurés par ellipsométrie laser et sont donnés sur la [Figure 69](#).

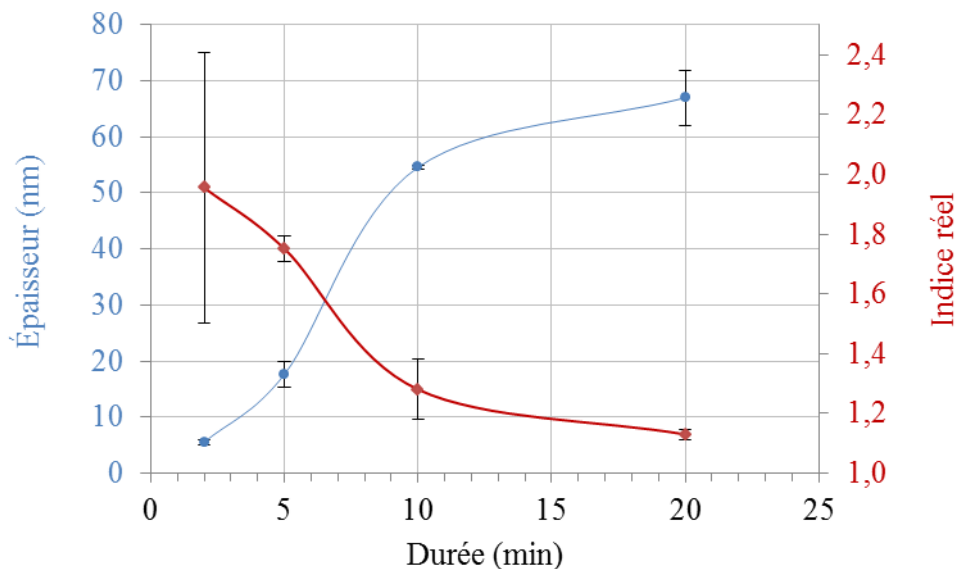


Figure 69. Épaisseurs ellipsométriques de dépôts plasma EDOT sur wafer Si/SiO₂ en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar). La courbe de lissage sert uniquement de guide pour l'œil et ne résulte d'aucune modélisation.

On observe effectivement la formation d'un dépôt sur le wafer de silicium. Comme cela était prévisible, l'épaisseur du dépôt augmente au fur et à mesure de la durée du traitement. Plus précisément, l'épaisseur du dépôt sur le wafer commence par croître rapidement, puis la vitesse de croissance diminue, la vitesse maximale de croissance étant obtenue au point d'inflexion se situant autour de 7 min. La vitesse moyenne de croissance vaut 6 nm/min environ entre 2 et 10 min et 1 nm/min entre 13 et 20 min. L'indice de réfraction réel du dépôt diminue au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur du film et semble tendre vers une valeur de 1,1. Cette valeur ne correspond pas à celle de 1,5765 annoncée par le fabricant pour l'EDOT : le dépôt n'est pas formé d'EDOT pur condensé. Ceci est cohérent puisqu'une simple physisorption ne peut permettre, à si basse pression, de maintenir l'EDOT sur le substrat. La valeur d'indice obtenue peut s'expliquer par le fait que le film est formé d'un mélange de produits de transformation de l'EDOT et/ou de produits de transformation des échantillons de PDMS situés à proximité des wafers, par scission des chaînes du PDMS, et, enfin, éventuellement, d'air piégé dans la structure lorsque l'échantillon est analysé à l'atmosphère.

Après cette étude préliminaire sur des wafers de silicium, les échantillons de PDMS traités par plasma EDOT ont été analysés.

Les résultats des mesures d'angle de contact de l'eau sur les échantillons de PDMS obtenus après traitement par plasma EDOT sont donnés sur la [Figure 70](#). Les mesurages ont été réalisés un mois après le traitement par plasma EDOT (sauf pour l'échantillon 20 min où la mesure a été faite un peu moins de deux mois après).

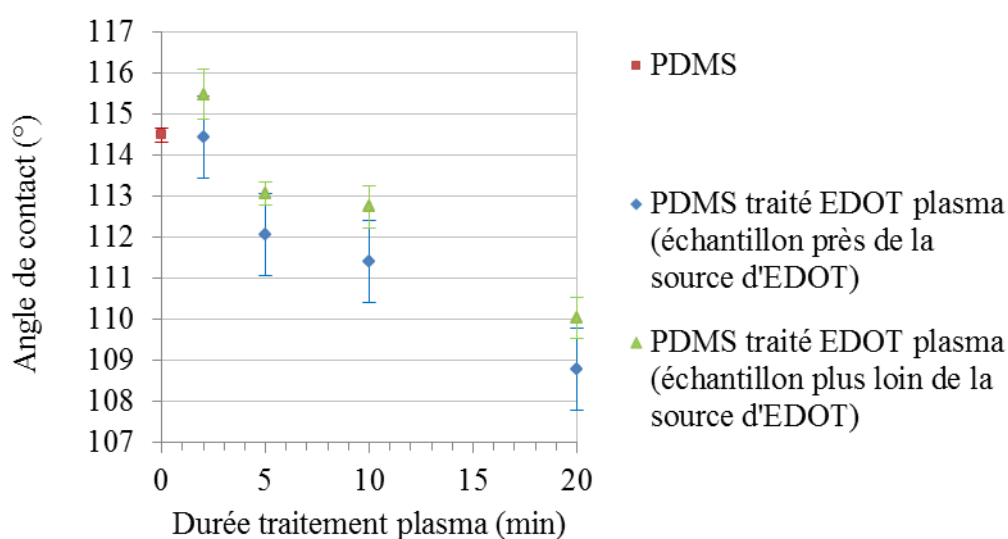


Figure 70. Angle de contact de l'eau sur des échantillons de PDMS traités par plasma EDOT en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar) : mesures un mois après le traitement (un peu moins de deux mois pour l'échantillon traité 20 min). En rouge : PDMS non traité.

On observe tout d'abord que, mis à part l'échantillon traité pendant seulement 2 min, les échantillons de PDMS traités plasma EDOT présentent tous un angle de contact significativement plus faible que celui du PDMS non traité (114,5°). Autrement dit, le PDMS traité plasma EDOT reste moins hydrophobe que le PDMS non traité, même un voire deux

mois après le traitement. Ceci est important puisque cela permet d'envisager une meilleure adhésion du gel aqueux de PEDOT-PSS sur ce substrat.

Toutefois, cette moins grande hydrophobie observée sur les échantillons traités par plasma EDOT peut sembler modeste. Ceci pourrait être dû à l'importante durée entre le traitement et la caractérisation des échantillons, un mécanisme de recouvrance d'hydrophobie, décrit dans la littérature après d'autres types de traitements par plasma du PDMS,^{179,187,188} ayant également pu se produire après le traitement par plasma EDOT. Si un tel mécanisme devait avoir eu lieu sur les échantillons de PDMS traité par plasma EDOT, il était certainement terminé au moment des mesures de mouillabilité : les valeurs d'angle de contact de l'eau mesurées correspondraient alors à des valeurs résiduelles. Ceci n'est pas contredit par le fait qu'un des échantillons (celui traité 20 min) ait été analysé presque un mois après les autres sans pour autant rendre incohérente la série de mesures. Cette moins grande hydrophobie observée sur les échantillons traités par plasma EDOT pourrait également s'expliquer par le fait que le PDMS subisse une transformation en deux étapes, comme dans le cas de l'anhydride maléique¹⁷⁹. Dans le cas de ce dernier monomère, lors d'une première phase dite de « croissance hétérogène », le PDMS s'oxyde localement avec formation d'îlots de silice alors qu'en même temps, des entités issues de l'anhydride maléique se fixent en d'autres endroits du substrat. À partir d'un certain moment, une transition a lieu vers un régime de « croissance homogène », où le film de polymère plasma recouvre totalement le substrat. Si un mécanisme analogue devait avoir eu lieu dans le cas du traitement plasma EDOT, les échantillons traités pendant une durée importante, recouvert par un polymère plasma issu de l'EDOT, seraient plutôt hydrophobes comme le monomère. Aux temps courts, au contraire, les zones non recouvertes de plasma EDOT mais seulement d'îlots de quasi-silice perdraient leur hydrophilie au bout de quelques jours, par mécanisme de recouvrement d'hydrophobie. Un tel mécanisme en deux phases serait cohérent, à la fois avec les observations faites plus haut, concernant les vitesses de croissance, et avec les mesures d'angles de contact aux temps longs. Les résultats expérimentaux ne permettent, à ce stade, pas d'interpréter plus loin les résultats. Quoiqu'il en soit, le traitement par plasma EDOT du PDMS est intéressant, puisque même après un mois voire deux, le PDMS traité possède un caractère moins hydrophobe que du PDMS non traité. Dans l'intervalle étudié, plus la durée de traitement est importante, plus l'angle de contact diminue. On peut alors penser qu'une durée de traitement importante sera favorable à la formation d'une première monocouche de PEDOT-PSS, socle permettant ensuite le dépôt nanocontrôlé selon la méthode 2-en-1 décrite plus haut (cf. II.C.2).

Enfin, on observe que les angles de contact des échantillons près de la source d'EDOT sont en moyenne très légèrement plus faibles que ceux des échantillons placés plus loin de la source d'EDOT (décalage de 5 cm entre les deux). Même si cet effet n'est pas très important, il ne peut toutefois être négligé et il faudra en tenir compte lors d'essais ultérieurs, afin de garantir leur reproductibilité.

En sortie de réacteur, les échantillons de PDMS traités plasma EDOT étaient tous jaunâtres alors que le PDMS non traité est incolore. La couleur jaune était d'autant plus intense que la durée de traitement plasma était longue. Les spectres UV-visible de ces échantillons entre 200 et 300 nm sont donnés sur la [Figure 71](#), la référence étant un morceau de PDMS non traité issu de la même feuille.

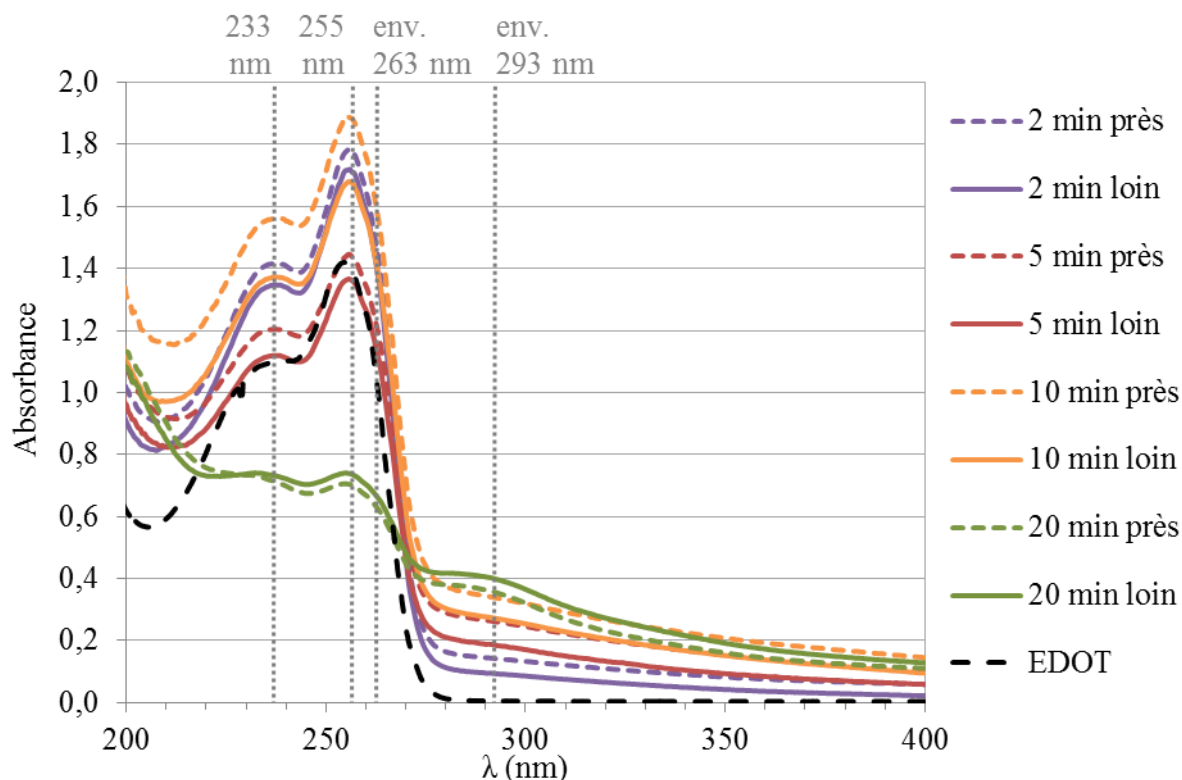


Figure 71. Spectres UV-visible entre 200 et 400 nm des échantillons de PDMS traités par plasma EDOT en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar) ; référence : PDMS non traité. Pointillés noirs : spectre de l'EDOT en solution aqueuse.

Pour tous les échantillons de PDMS traités par plasma EDOT, on observe un pic à 233 nm, un pic à 255 nm et un épaulement vers 263 nm. Ces trois signaux sont présents dans le spectre de l'EDOT et sont caractéristiques de ce composé ; ils correspondent à une transition π - π^* de l'EDOT¹⁶⁴. Les rapports entre les absorbances à 233 nm et à 255 nm des différents échantillons sont donnés dans le [Tableau 3](#).

Durée (min)	Abs (233 nm) / Abs (255 nm) près de la source	Abs (233 nm) / Abs (255 nm) loin de la source
2	0,78	0,76
5	0,82	0,81
10	0,82	0,80
20	1,04	1,00
EDOT	0,81	

Tableau 3. Rapports des absorbances à deux longueurs d'onde (233 et 255 nm) d'échantillons de PDMS traités par plasma EDOT en fonction de la durée du traitement plasma (20 W, 0,2 mbar). Les échantillons placés dans le réacteur plasma près de la source d'EDOT sont notés « près de la source », les autres « loin de la source ». La dernière ligne du tableau donne la valeur du rapport d'absorbances dans le spectre de l'EDOT de référence.

À l'exception des échantillons traités pendant 20 min, on observe que ce rapport est le même pour les échantillons de PDMS traités par plasma EDOT que pour l'EDOT de référence et ce, indépendamment de la position des échantillons dans le réacteur ou de la durée du traitement lorsque celle-ci est comprise entre 2 et 10 min. Autrement dit, pour des durées de traitement jusqu'à au moins 10 min, de l'EDOT peu modifié s'est greffé sur le PDMS traité par plasma EDOT. Dans cet intervalle de temps, il n'y a pas de corrélation entre la durée du traitement et la quantité d'EDOT modifié greffée.

Les échantillons ayant subi le plus long traitement (20 min) se distinguent par le fait que le rapport entre les absorbances à 233 nm et à 255 nm est différent de celui de l'EDOT de référence. De plus, ces deux absorbances sont significativement moins importantes que celles observées pour des traitements plus courts. La variation du rapport des absorbances à 233 nm et à 255 nm lorsque le traitement dépasse les 10 min s'explique par le fait que la transformation de l'EDOT est plus poussée qu'en début de traitement plasma : une espèce absorbant à 234 nm (un décalage hypsochrome est visible sur le spectre de l'échantillon traité pendant 20 min) et en-dessous (cf. l'absorbance entre 200 et 220 nm exacerbée pour l'échantillon traité pendant 20 min) est formée. On retrouve ainsi pour les traitements de plus de 10 min un changement de régime de dépôt, déjà observé dans la courbe de croissance de l'épaisseur du dépôt sur wafer après environ 7 min. La différence entre ces deux seuils peut provenir du changement de substrat, parce que le PDMS est lui aussi transformé.

Enfin, dans tous les traitements sauf celui de 20 min, les absorbances à 233 et 255 nm sont plus importantes pour les échantillons qui, dans le réacteur plasma, sont proches de la source d'EDOT que pour ceux qui en sont plus éloignés. On retrouve ici ce que montrait déjà l'étude de mouillabilité, à savoir que la transformation subie par le PDMS lors du traitement plasma EDOT est d'autant plus importante que le PDMS est proche de la source d'EDOT. Le fait qu'après un traitement de 20 min, cette transformation semble soit plus faible lorsque l'échantillon est proche de la source d'EDOT, soit indépendante de la position dans le réacteur, confirme que pour cette durée, un changement de régime de dépôt a lieu.

Les échantillons de PDMS traités par plasma EDOT présentent également un pic à environ 293 nm suivi d'une large fenêtre d'absorption qui s'étend jusqu'à la limite de l'intervalle de longueurs d'ondes exploré, signaux absents du spectre de l'EDOT. Le PDMS absorbe fortement sous 200 nm et présente une queue d'absorption due à celle-ci qui s'étend jusqu'à 1000 nm environ ([Figure 72](#)). Si l'on ne peut exclure que de petites variations d'épaisseur du PDMS soient à l'origine d'une faible partie de la large fenêtre d'absorption observée au-delà de 300 nm dans les échantillons de PDMS traités par plasma EDOT, son augmentation régulière avec la durée de traitement ne peut être expliquée par l'absorption du PDMS seul. De plus, le pic à 293 nm présent dans les échantillons de PDMS traité n'est pas présent dans le spectre du PDMS non traité. Ce pic à 293 nm et la large fenêtre d'absorption qui le suit indiquent qu'au moins un composé très différent de l'EDOT est présent sur le PDMS lors du traitement par plasma EDOT. L'augmentation avec la durée du traitement de l'absorbance à 293 nm montre que la quantité de ce (ces) composé(s) augmente avec cette durée.

Pour savoir si ces signaux pourraient être attribués à du polymère PEDOT dopé, les spectres UV-visible-NIR de deux des échantillons de PDMS traité ont été enregistrés ; ils sont donnés sur la [Figure 72](#).

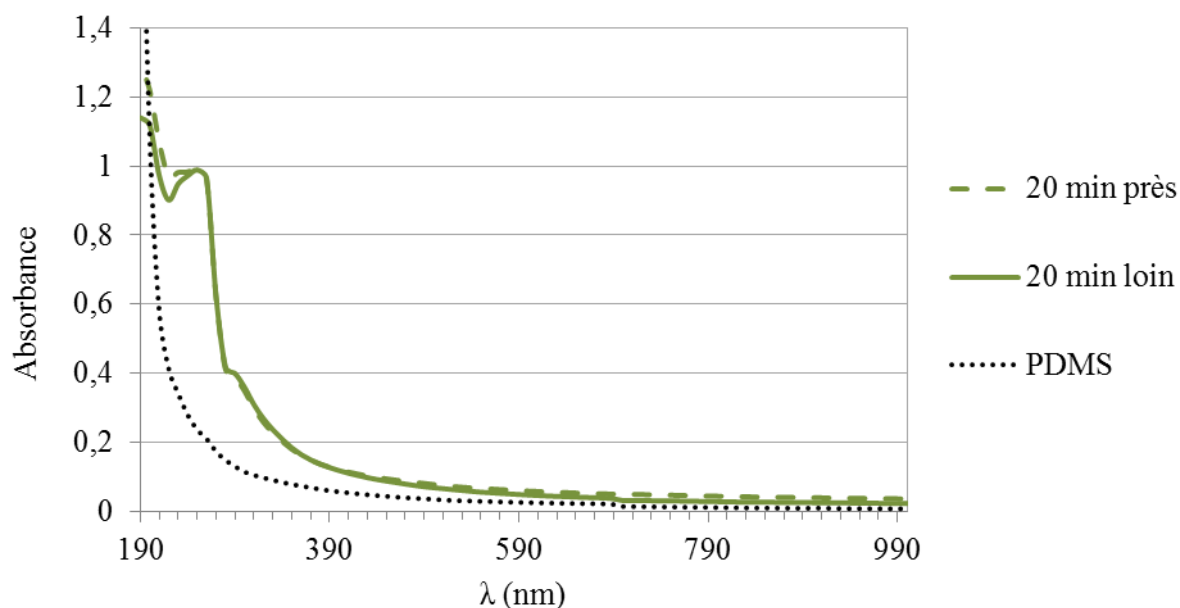
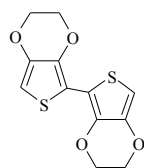
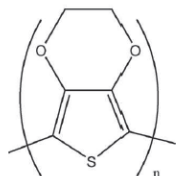


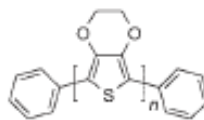
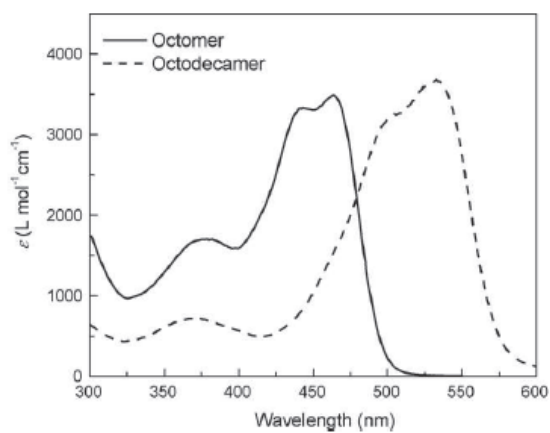
Figure 72. Spectres UV-visible-NIR entre 190 et 1000 nm d'échantillons de PDMS traités par plasma EDOT pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar) ; référence : PDMS non traité. Pointillés noirs : spectre du PDMS non traité.

Ces spectres ne présentent pas l'absorption entre 470 nm et le proche infrarouge, caractéristique de l'absorption polaronique et bipolaronique du PEDOT dopé.^{33,189} Ainsi, le traitement plasma EDOT du PDMS n'a pas déposé de PEDOT dopé sur l'élastomère.

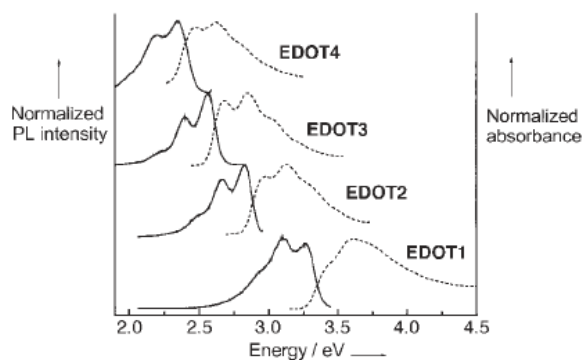
Si les signaux à 293 nm et la large fenêtre d'absorption (qui, comme le montre la Figure 72, s'étend en décroissant jusqu'à environ 600 nm), observés dans les spectres de PDMS traités par plasma EDOT, ne peuvent être attribués à la formation sur le PDMS de PEDOT dopé, leur attribution à la formation d'oligomères de l'EDOT non dopés est à envisager a priori. Il est rappelé que ce qui est communément désigné par PEDOT est en réalité un oligomère formé de 6 à 18 monomères d'EDOT.²¹ Les spectres expérimentaux¹⁹⁰⁻¹⁹³ des premiers oligomères de l'EDOT (comportant 2 à 18 unités EDOT), purs ou fonctionnalisés à des fins de stabilisation, sont donnés sur la Figure 73.

(a)¹⁹⁰

 $\lambda_{\max} (\log \epsilon) : 305 \text{ nm} (4,07), 313 \text{ nm} (4,17) \text{ et } 319 \text{ nm} (4,23)$


$n \sim 8$ for octomer
 $n \sim 18$ for octodecamer

 (b)¹⁹¹


EDOTn ($n = 1 - 4$)

 (c)¹⁹²


absorbances : courbes en pointillés
 (attention : abscisse en eV)

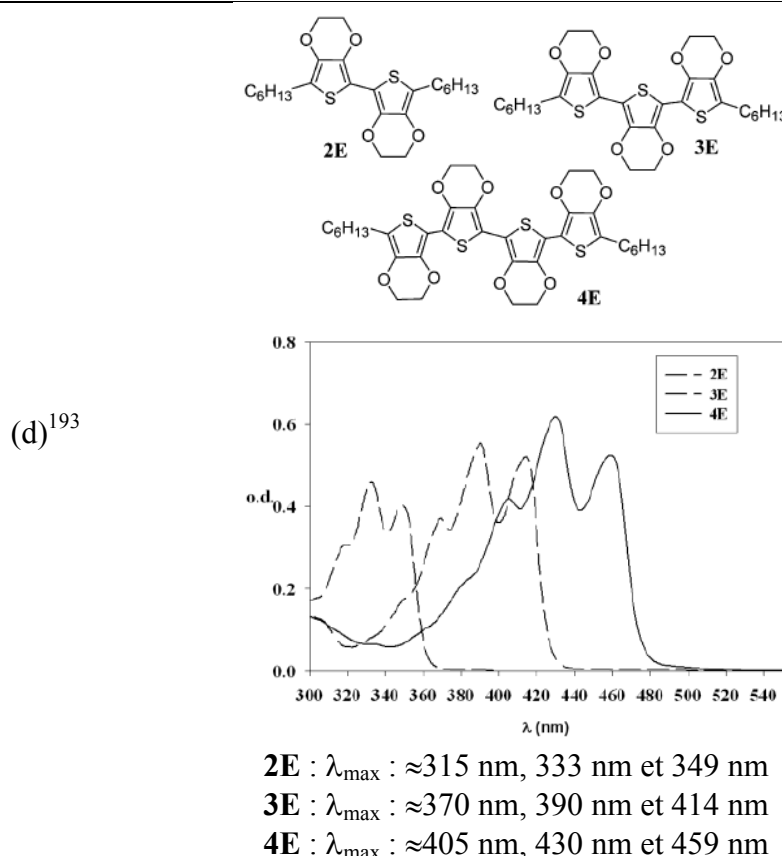


Figure 73. Spectres des premiers oligomères de l'EDOT (purs ou fonctionnalisés) dissous dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 .¹⁹⁰⁻¹⁹³

Dans tous les cas, on observe pour ces oligomères une bande d'absorption due à une transition π - π^* (de la HO vers la BV).¹⁹¹ Cette bande d'absorption présente une nette structure fine (au moins trois pics clairement visibles), attribuée à un couplage vibronique avec une vibration d'élongation de liaison (liaison C=C pour certains auteurs¹⁹³, liaison C-C ou C-O pour d'autres¹⁹¹, la question ne semblant pas encore tranchée). Cette structure fine est nettement visible grâce à la rigidité conformationnelle de la structure (tout-*trans*). Cette rigidité est apportée par une interaction non-covalente stabilisante établie entre les atomes de soufre et d'oxygène.¹⁹⁴ Par ailleurs, l'augmentation du nombre de monomères dans l'oligomère s'accompagne d'un net effet bathochrome (Figure 73 c ; Figure 73 d ; comparaison Figure 73 a et b). Cet effet, dû à l'extension du système π de l'espèce envisagée¹⁹¹, est d'autant plus prononcé que la planéité et la rigidité de la structure permettent un bon recouvrement entre les orbitales atomiques π du système.^{195,196} Enfin, la comparaison entre la Figure 73 a et la Figure 73 c (respectivement d) montre que l'ajout de groupes terminaux hexyle (respectivement phényle) décale les spectres des oligomères vers des valeurs plus élevées de 10 à 30 nm (respectivement de 25 à 30 nm, en considérant pour **EDOT1** des pics à 3,8, 3,6 et 3,4 eV ie à 330, 340 et 360 nm). Autrement dit, le tétramère de l'EDOT sans groupes terminaux doit absorber jusqu'à environ 470 nm. Le trimère en solution possède une absorbance maximale à 400 nm.¹⁹⁷

Par conséquent, en s'en tenant uniquement aux valeurs des longueurs d'ondes, le pic à 293 nm observé dans les spectres de PDMS traité par plasma EDOT pourrait indiquer la présence du dimère de l'EDOT (cf Figure 73 a) et la large fenêtre d'absorption observée au-delà de 300 nm pourrait indiquer la présence supplémentaire, en moindre quantité, d'oligomères de degré de polymérisation plus élevé. Toutefois, on n'observe pas dans ces signaux de claire

sous-structure vibronique alors que dans leur étude, Dams et ses collaborateurs¹⁷⁰ ont, à côté du PEDOT dédopé, également obtenu des oligomères inférieurs dont les pics d'absorption comprennent des « bosses » (sous-structure vibronique) bien visibles. Bien sûr, dans le cas de notre étude, l'absence de claire sous-structure vibronique pourrait être due à la superposition des signaux de plusieurs oligomères consécutifs, dont seule subsisterait l'enveloppe : au vu de la complexité du signal, ceci ne peut malheureusement pas être vérifié par une méthode de décomposition.

Mais, une hypothèse qui semble plus probable, cette absence de claire sous-structure vibronique dans les signaux des spectres du PDMS traité par plasma EDOT pourrait plutôt provenir du fait que ces signaux ne sont pas dus à des oligomères de l'EDOT mais à d'autres composés issus de produits de fragmentation de l'EDOT.¹⁶⁸

Finalement, au regard de la seule caractérisation en spectrométrie UV-visible, qui atteint ici ses limites, il n'est pas possible de définitivement trancher entre l'hypothèse de la formation, sur le PDMS traité par plasma EDOT, d'oligomères très courts de l'EDOT ou bien de produits de fragmentation de l'EDOT, mais cette dernière hypothèse paraît tout de même la plus probable. De plus, une autre hypothèse ne doit pas non plus être écartée : celle de la scission des chaînes du PDMS sous l'effet du traitement plasma dont les produits de scission pourraient se recombinaison avec l'EDOT puis se déposer sur le substrat. Ces nouveaux produits pourraient eux aussi expliquer l'apparition de nouveaux pics d'absorption dans les spectres UV-visible des échantillons de PDMS traités par plasma EDOT. Là non plus, la spectrométrie UV-visible ne permet pas de conclure.

Les échantillons de PDMS traités par plasma EDOT ont ensuite été analysés par spectrométrie d'absorption IR (FTIR-ATR) sur germanium ou, à défaut, sur diamant.

Le spectre obtenu pour l'échantillon traité pendant 2 min est donné sur la [Figure 74](#) et la [Figure 75](#), dans lesquelles sont uniquement présentés des agrandissements dans les intervalles d'intérêt (et donc pas entre 1600 et 2800 cm^{-1} , intervalle dans lequel le diamant absorbe et/ou dans lequel aucun signal significatif n'est repérable).

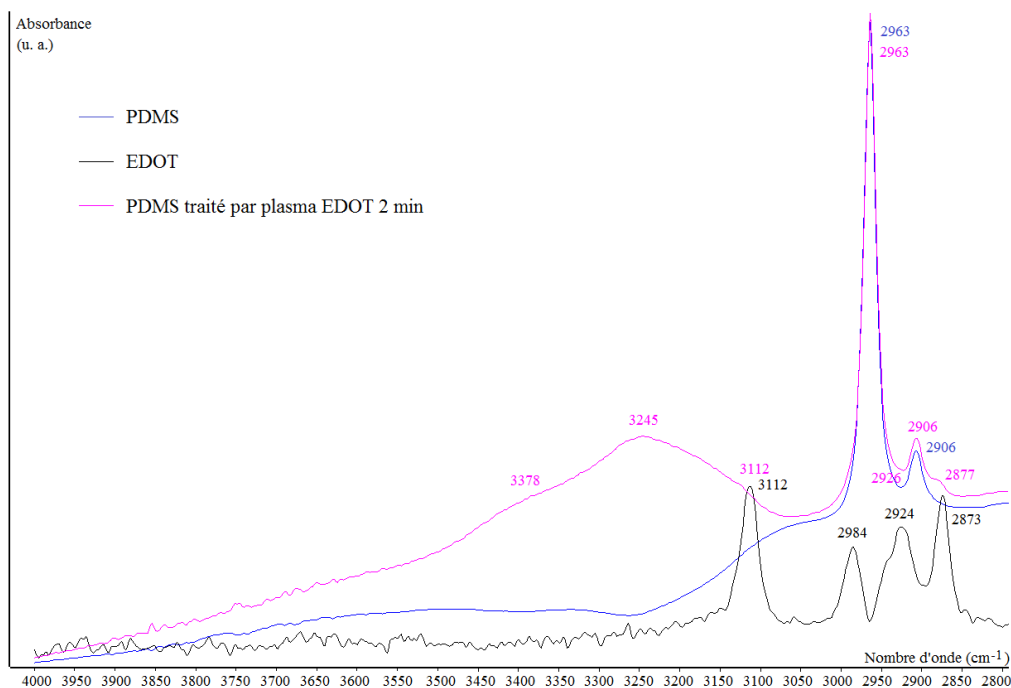


Figure 74. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm^{-1} .

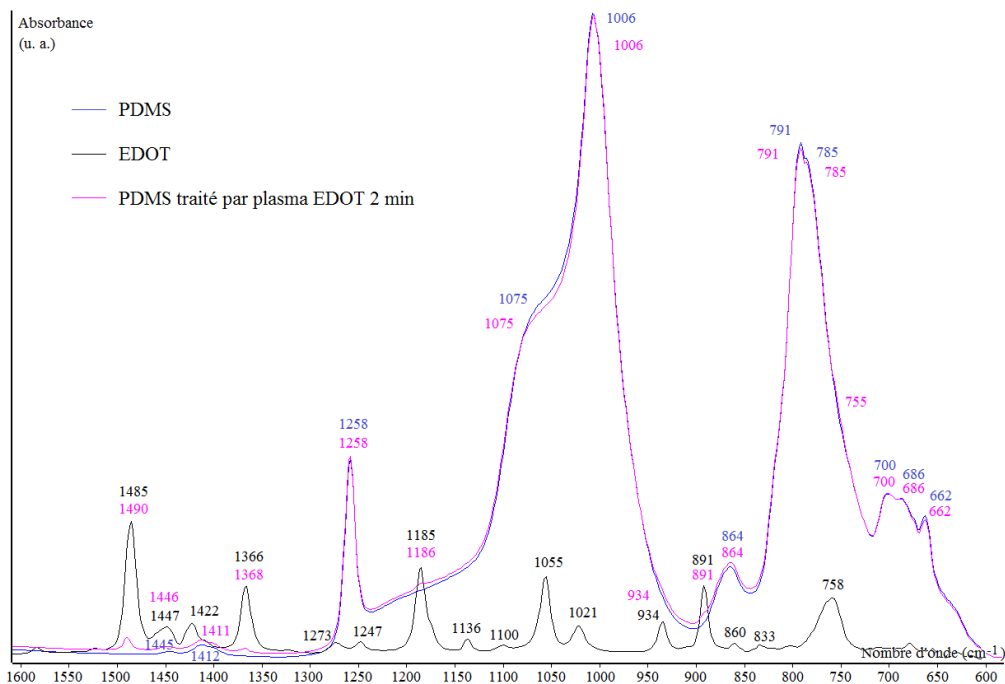


Figure 75. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm^{-1} .

L'agrandissement entre 4000 et 2800 cm^{-1} (Figure 74) ainsi que celui entre 1600 et 600 cm^{-1} (Figure 75) de l'échantillon traité par plasma EDOT pendant 2 min montrent tous deux que de l'EDOT peu modifié est présent sur la surface du PDMS.

En effet, la majeure partie des pics d'absorption de l'EDOT est également visible dans le spectre du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min, à savoir celui correspondant à l'excitation de la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe C=C-H en position 2 et 2' du noyau aromatique (3112 cm^{-1})¹⁶⁸, des vibrations d'élongation asymétrique (épaulement au-dessus de 2926 cm^{-1}) et symétrique (2876 cm^{-1}) des CH_2 de l'éthylènedioxy¹⁹⁸, des vibrations d'élongation des C=C et C-C du thiophène (1490 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} et 1366 cm^{-1})^{168,199}, de la vibration d'élongation du groupe O-C-O de l'éthylènedioxy (1185 cm^{-1})¹⁹⁹, d'une vibration de la liaison C-S (934 cm^{-1})¹⁹⁹, de la vibration de déformation hors du plan de la liaison =C-H en position 2 et 2' du noyau aromatique (891 cm^{-1})²⁰⁰ et de la vibration de déformation hors du plan des C-H (755 cm^{-1})¹⁹⁹. Les autres pics caractéristiques de l'EDOT (2984, 1422, 1273, 1247, 1136, 1100, 1055, 1021, 860 et 833 cm^{-1}) et qui ne sont pas visibles sur le spectre du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min sont simplement « noyés » dans des pics bien plus intenses d'absorption du PDMS. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 4.

Absorption (cm^{-1})	Attribution
3112	élongation de la liaison C-H du groupe C=C-H en position 2 et 2' du noyau aromatique
2926	élongation asymétrique (épaulement) des CH_2 de l'éthylènedioxy
2876	élongation symétrique des CH_2 de l'éthylènedioxy
1490, 1446 et 1366	élongation des C=C et C-C du thiophène
1185	élongation du groupe O-C-O de l'éthylènedioxy
934	liaison C-S
891	déformation hors du plan de la liaison =C-H en position 2 et 2' du noyau aromatique
755	déformation hors du plan des C-H

Tableau 4. Attributions des pics d'absorption infrarouge de l'EDOT observés dans le spectre de la Figure 74 et de la Figure 75. ^{168,198-200}

Ce recouvrement du PDMS par de l'EDOT peu modifié est soit partiel, soit d'épaisseur inférieure à la profondeur de pénétration du rayonnement infrarouge, c'est-à-dire entre 0,2 et 4,7 μm (cf. I.E.2), soit les deux. En effet, on retrouve dans le spectre toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PDMS à savoir celles correspondant à l'excitation des vibrations d'élongation asymétrique (2963 cm^{-1}) et symétrique (2906 cm^{-1}) des CH_3 , de déformation asymétrique (1412 cm^{-1}) et symétrique (1258 cm^{-1}) des CH_3 , de déformation des CH_2 issus de la réticulation qui pontent les chaînes macromoléculaires (1445 cm^{-1}), de déformation par rotation plane symétrique (864 cm^{-1}) et asymétrique (791 ou 785 cm^{-1}) des CH_3 , des vibrations d'élongation asymétrique (785 ou 791 cm^{-1}) des Si-C, de la vibration de déformation par rotation plane symétrique (700 cm^{-1}) du groupe Si- CH_3 , de la vibration d'élongation asymétrique (1075 cm^{-1}) et symétrique (1006 cm^{-1}) du groupe Si-O-Si et un signal à 662 cm^{-1} .²⁰¹ Ces résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Absorption (cm^{-1})	Attribution
2963	élongation asymétrique des CH_3
2906	élongation symétrique des CH_3
1445	déformation symétrique des CH_2 pontant les chaînes
1412	déformation asymétrique des CH_3
1258	déformation symétrique des CH_3
1075	élongation asymétrique du groupe Si-O-Si
1006	élongation symétrique du groupe Si-O-Si
864	déformation par rotation plane symétrique des CH_3
791 ou 785	déformation par rotation plane asymétrique des CH_3
785 ou 791	élongation asymétrique des Si-C
700	déformation par rotation plane symétrique du groupe Si- CH_3
662	---

Tableau 5. Attributions des pics d'absorption infrarouge du PDMS observés dans le spectre de la Figure 74 et de la Figure 75. ²⁰¹

Mais, par ailleurs, le spectre contient une large bande d'absorption s'étendant d'environ 3050 à 3700 cm^{-1} , absente à la fois du spectre du PDMS et du spectre de l'EDOT. Ce signal est attribué à la vibration d'élongation de la liaison O-H. Dans cette large bande, deux pics à 3247 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} (OH lié) peuvent être distingués, avec sans doute un épaulement vers 3670 cm^{-1} (OH libre). Pour expliquer la présence de liaisons O-H, la première hypothèse est que cette liaison pourrait appartenir à un groupe Si-O-H¹⁹⁸ présent à la surface du PDMS (formé par substitution, sur un atome de silicium, d'un méthyle par un hydroxyle) et/ou à un groupe CH_2OH présent à la surface du PDMS (formé par substitution, sur un groupement méthyle, d'un hydrogène par un hydroxyle), comme cela a déjà été observé sur le même PDMS traité par plasma argon¹⁸⁶ ou sur un autre PDMS ayant subi un traitement UV²⁰². Dans cette première hypothèse, ces groupes seraient formés par réaction avec l'oxygène de l'air de radicaux présents à la surface du PDMS à l'issue du traitement par plasma, et ce, après que le réacteur a été remis en contact avec l'atmosphère. Dans une seconde hypothèse, la bande O-H pourrait être due à la formation d'un produit de fragmentation de l'EDOT déposé sur le PDMS, par rupture oxydative des liaisons et formation d'un groupe CO_2H ¹⁶⁸. Toutefois, pour le PDMS traité pendant 2 min, on n'observe pas de signal clair entre 1650 et 1800 cm^{-1} indicateur de la présence d'une liaison C=O témoignant de la présence d'un groupe CO_2H . Ceci invalide la seconde hypothèse. Les liaisons O-H présentes sur le PDMS traité pendant 2 min sont par conséquent indicatrices de la présence de groupes Si-O-H ou $\text{CH}_2\text{-OH}$ issus de la transformation de la surface du PDMS.

Lorsque la durée du traitement du PDMS par plasma EDOT augmente, on observe une évolution des spectres (Figure 76, Figure 77 et Figure 78).

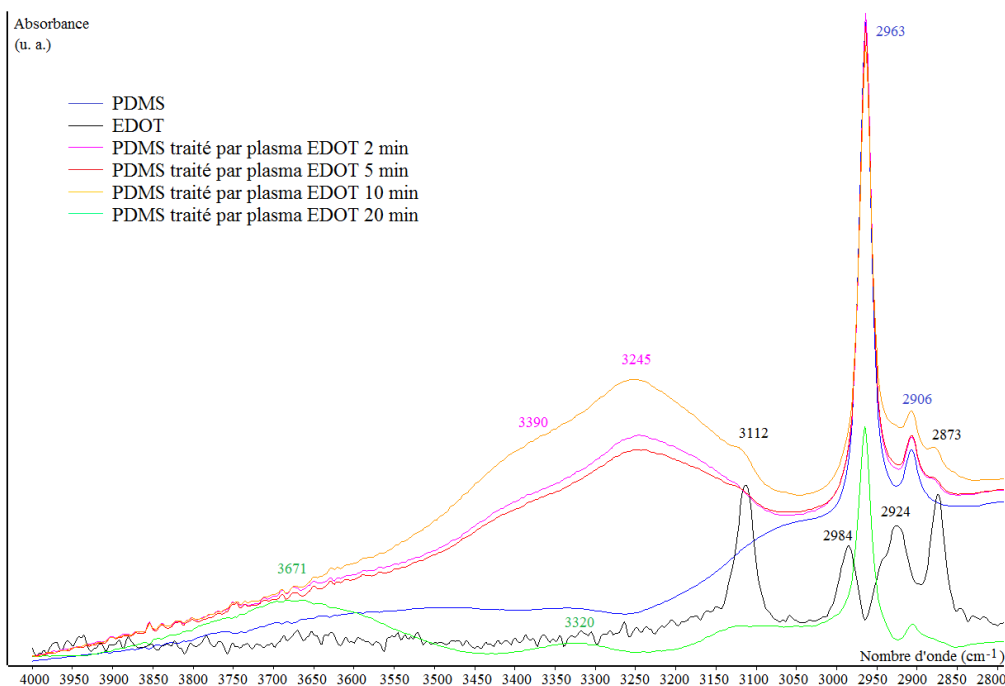


Figure 76. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5, 10 et 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm^{-1} .

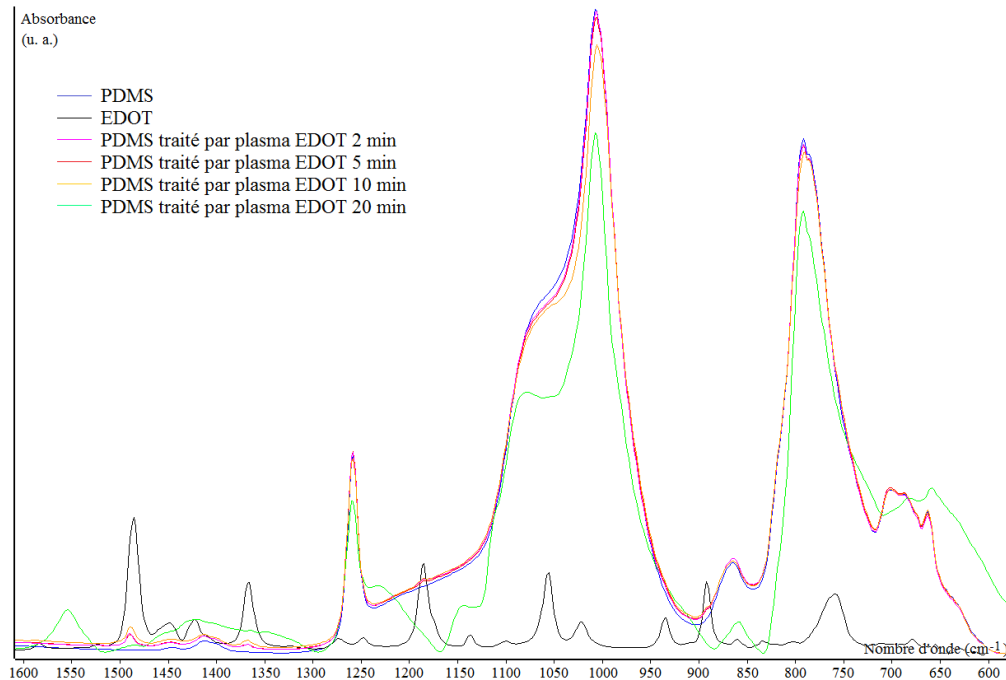


Figure 77. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (sr germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5, 10 et 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm^{-1} .

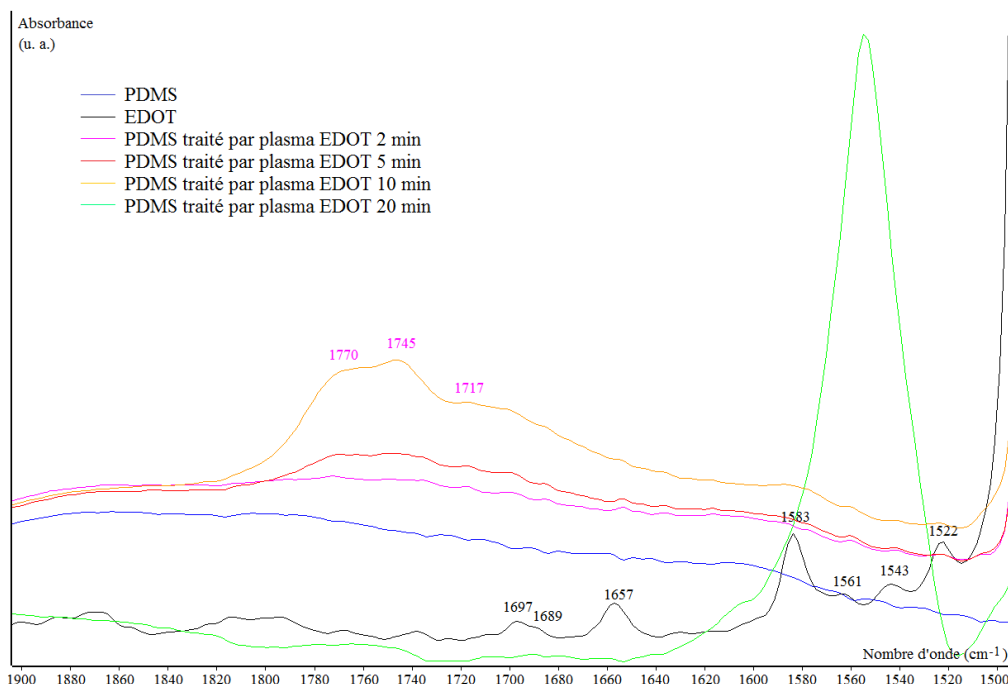


Figure 78. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5, 10 et 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1900 et 1500 cm^{-1} .

Pour les échantillons de PDMS ayant subi les traitements les plus courts (2, 5 et 10 min), on retrouve dans les spectres à 5 et 10 min les pics et bandes d'absorption présents dans le spectre à 2 min. Toutefois, on observe en plus des pics d'absorption à 1770, 1745 et 1717 cm^{-1} pour les PDMS traités pendant 5 et 10 min. Ces pics sont relatifs à la vibration d'élongation de la liaison C=O. Ils pourraient provenir de la rupture oxydative des liaisons de l'EDOT¹⁶⁸, à des groupes CO_2H issus de l'oxydation du PDMS²⁰³ ou encore à des composés mixtes issus de la combinaison de ces deux types de produits de fragmentation (par ablation du PDMS puis redéposition). Au final, sur le PDMS traité par plasma EDOT pendant 2, 5 ou 10 min, on trouve des sites de PDMS hydroxylé, de l'EDOT très peu modifié et des groupes oxygénés issus de l'oxydation de l'EDOT et/ou du PDMS. Cette présence, à la surface du PDMS traité pendant 2, 5 ou 10 min, de groupes oxygénés est cohérente avec l'hydrophilie augmentée de celui-ci par rapport à un PDMS non traité. Par contre, aucune observation n'indique la présence de dimères ou d'oligomères courts de l'EDOT à la surface du PDMS traité par plasma EDOT pendant au plus 10 min.

Le spectre IR du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min (courbe verte sur la Figure 76, la Figure 77 et la Figure 78) se distingue très nettement de ceux des échantillons traités moins longtemps. Comme il fait apparaître de nouveaux pics, il est repris, pour plus de lisibilité, sur la Figure 79 et la Figure 80, sans ceux des échantillons ayant subi des traitements plus courts.

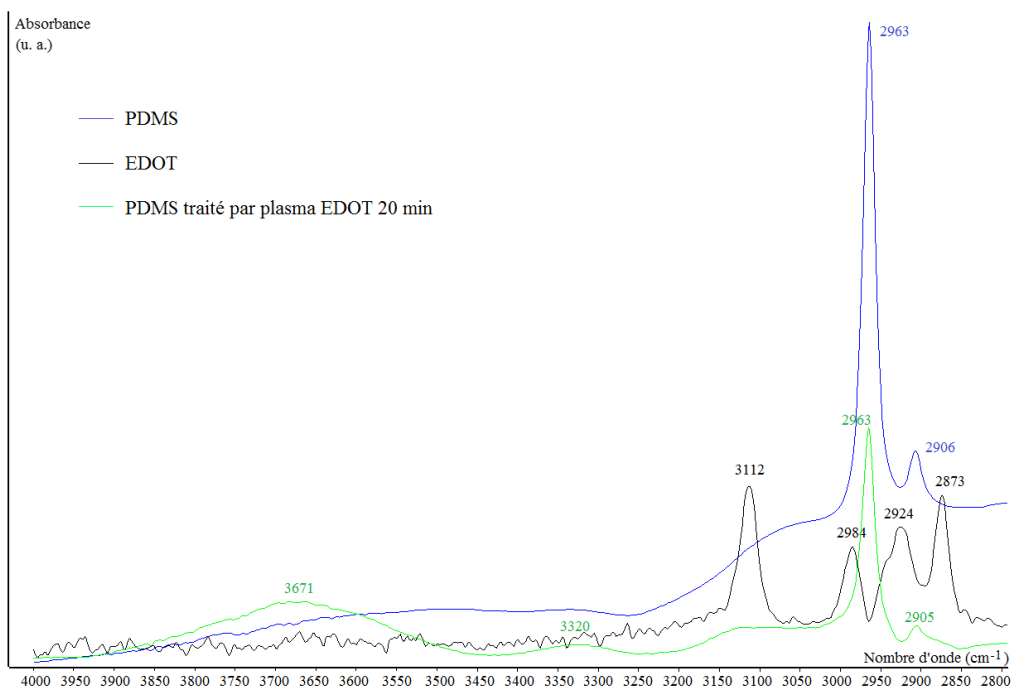


Figure 79. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm^{-1} .

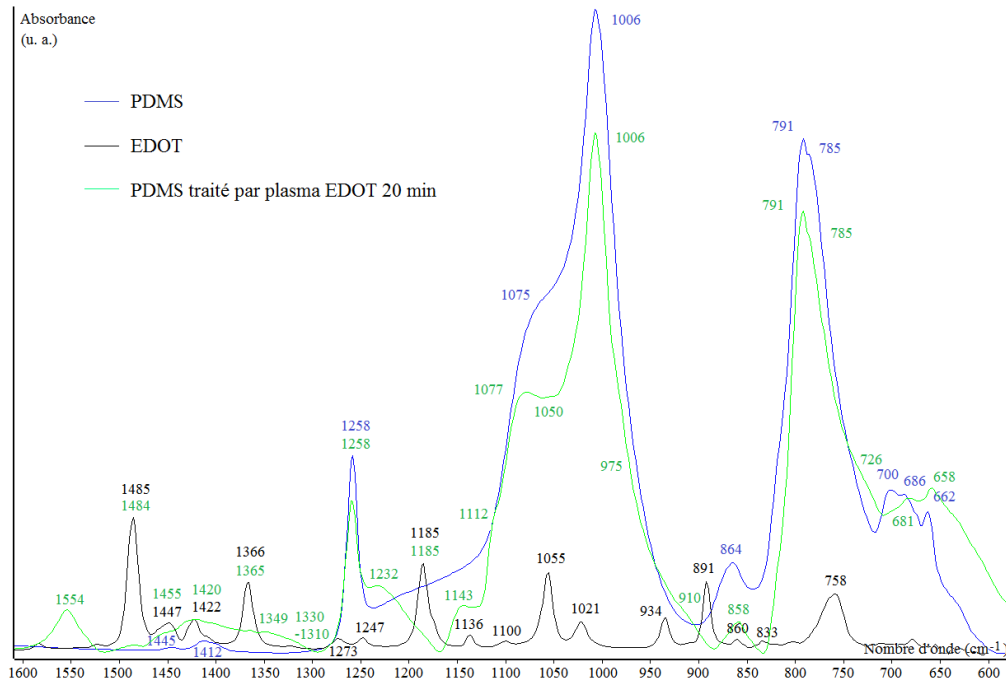


Figure 80. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm^{-1} .

Tout d'abord, le spectre de cet échantillon de PDMS traité pendant 20 min présente encore les pics caractéristiques des CH_3 du PDMS à 2963 et 2906 cm^{-1} (élongation), 1258 cm^{-1} (déformation), 858 cm^{-1} , 791 ou 785 cm^{-1} (déformation par rotation) et 700 cm^{-1} (déformation par rotation) (le pic à 1412 cm^{-1} étant noyé parmi d'autres signaux). Autrement dit, il reste du PDMS non modifié à la surface et/ou dans l'épaisseur d'échantillon analysée en IR-ATR.

Par ailleurs, les plus grands pics de l'EDOT (1484 , 1365 , 1185 , 1050 et peut-être 1420 cm^{-1}) peuvent encore être distingués dans le spectre du PDMS traité par plasma pendant 20 min mais non plus les plus faibles (934 , 891 et 860 cm^{-1}). Les pics encore visibles témoignent de la présence en surface d'EDOT non totalement fragmenté puisque contenant encore des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}-\text{C}$ du noyau aromatique.

Par contre, on observe tout d'abord un changement dans la zone témoin de la présence de la liaison $\text{O}-\text{H}$. Dans les échantillons ayant subi des traitements courts, deux pics à 3247 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} (OH lié) pouvaient être distingués, avec sans doute un épaulement vers 3670 cm^{-1} (OH libre). Dans l'échantillon traité pendant 20 min, on observe plutôt un net pic à 3671 cm^{-1} (OH libre) et un pic à 3320 cm^{-1} (OH lié). Ces déplacements signalent une évolution dans la force des liaisons hydrogène entre les $\text{O}-\text{H}$ et donc, dans la distribution spatiale de ces liaisons $\text{O}-\text{H}$. Puis, on remarque qu'un signal caractéristique de la silice apparaît dans le spectre du PDMS traité : il s'agit d'un large pic à 1232 cm^{-1} , qui s'étire de façon caractéristique vers les nombres d'ondes plus faibles^{204,205}. Un pic d'absorption à 1150 cm^{-1} apparaît également : il a été attribué à l'excitation de la vibration de déformation hors du plan du groupe $\text{Si}(\text{O})_4$ ²⁰² et témoigne ainsi également de la présence de silice à/près de la surface du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min, silice provenant de la déshydratation de silanols $\text{Si}-\text{OH}$ de surface.^{186,202}

Enfin, un large pic à 1554 cm^{-1} , une bande s'étendant d'environ 1300 à 1500 cm^{-1} , un épaulement à 1110 cm^{-1} et un épaulement à 726 cm^{-1} sont apparus dans le spectre du PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min. Ces signaux, qui n'ont pas pu être attribués, témoignent eux aussi du changement de régime qui a lieu entre 10 et 20 min lors du traitement du PDMS, rejoignant en cela les observations d'ellipsométrie et de spectrophotométrie UV-visible.

Pour terminer, aucun des échantillons traités, qu'il soit en PDMS ou en silicium recouvert de silice (wafer), n'a présenté de conduction électrique mesurable au multimètre. Ceci confirme que le traitement par plasma EDOT du PDMS dans les conditions décrites n'a pas permis de déposer de PEDOT dopé sur le PDMS.

En conclusion, le traitement du PDMS par plasma EDOT dans les conditions choisies n'a pas permis de déposer du PEDOT dopé sur l'élastomère. Comme dans toute polymérisation plasma, une optimisation des conditions de travail restait à réaliser, notamment afin de favoriser la polymérisation du monomère par rapport à sa fragmentation. Dans les travaux de polymérisation plasma de l'EDOT sous pression atmosphérique de Dams et ses collaborateurs¹⁶⁸, il a été montré que ceci impliquait de travailler en mode pulsé, la polymérisation ayant lieu sur les intervalles « plasma off » et « plasma on » alors que la fragmentation était favorisée par une augmentation de la durée des intervalles « plasma on ». Ceci n'est pas propre à la polymérisation plasma de l'EDOT et est bien connu dans le domaine très général de la polymérisation plasma.²⁰⁶ De plus, le travail de Dams et collaborateurs a été réalisé à pression atmosphérique, ce qui diminue encore l'importance du processus de fragmentation. En effet, dans ce cas, la stabilisation des espèces excitées du plasma peut s'effectuer grâce aux transferts énergétiques par collision entre les molécules du gaz, plus fréquents à haute pression, au détriment de la désexcitation par rupture de liaisons, c'est-à-dire au détriment de la fragmentation. Si la première condition (plasma pulsé) a été

remplie dans les expériences décrites dans ce manuscrit, la deuxième (travail à pression atmosphérique) ne l'a pas été. Ce choix avait été fait car le travail à basse pression permet de mieux contrôler la chimie mise en jeu dans le réacteur : pour cette raison, il est à conserver. De plus, Dams et ses collaborateurs ont noté la nécessité de la présence de dioxygène (1,2 % dans l'azote) dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, du PEDOT était obtenu et il était partiellement dopé avec une conductivité de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (PEDOT semi-conducteur), Pour toutes ces raisons, deux autres conditions du traitement plasma ont été testées lors de nouvelles expériences décrites ci-après.

d.2. Influence de la nature de la source gazeuse

Un nouvel échantillon de PDMS et un nouveau wafer de silicium ont été traités par plasma avec une puissance de 20 W, pendant 20 min, toujours sous une pression totale de 0,2 mbar mais cette fois, l'atmosphère, toujours constituée principalement d'EDOT, contenait en outre 0,01 mbar de vapeur d'eau. En effet, l'ajout de la source d'eau permet l'introduction dans le milieu d'espèces oxygénées, qui faisaient sans doute défaut dans les essais précédents. Cet essai a été comparé à celui de durée 20 min décrit dans la partie précédente.

L'analyse ellipsométrique de l'échantillon déposé sur wafer de silicium montre que le dépôt obtenu par plasma EDOT+eau possède une épaisseur de $40 \pm 0,5 \text{ nm}$ et un indice de réfraction de $1,71 \pm 0,02$. Le dépôt est donc moins épais que celui obtenu par plasma EDOT dans les mêmes conditions. L'indice de réfraction correspond à celui observé au bout d'un traitement de 5 min en l'absence d'eau.

L'angle de contact de l'eau sur un échantillon de PDMS traité vaut $104 \pm 1^\circ$, toujours mesuré un mois après le traitement. Dans les mêmes conditions et dans pour même position de l'échantillon à l'intérieur du réacteur plasma, l'angle de contact de l'eau sur un échantillon de PDMS traité par plasma EDOT seul vaut $111 \pm 2^\circ$ (valeur différente de celles données en III.B.1.d.1 car la position par rapport à la source était différente). Autrement dit, la surface de l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+eau est moins hydrophobe que celle traitée par plasma EDOT seul.

Le spectre UV-visible de l'échantillon de PDMS obtenu est donné sur la [Figure 81](#). On y trouve également celui d'un échantillon traité différemment et qui sera commenté plus loin.

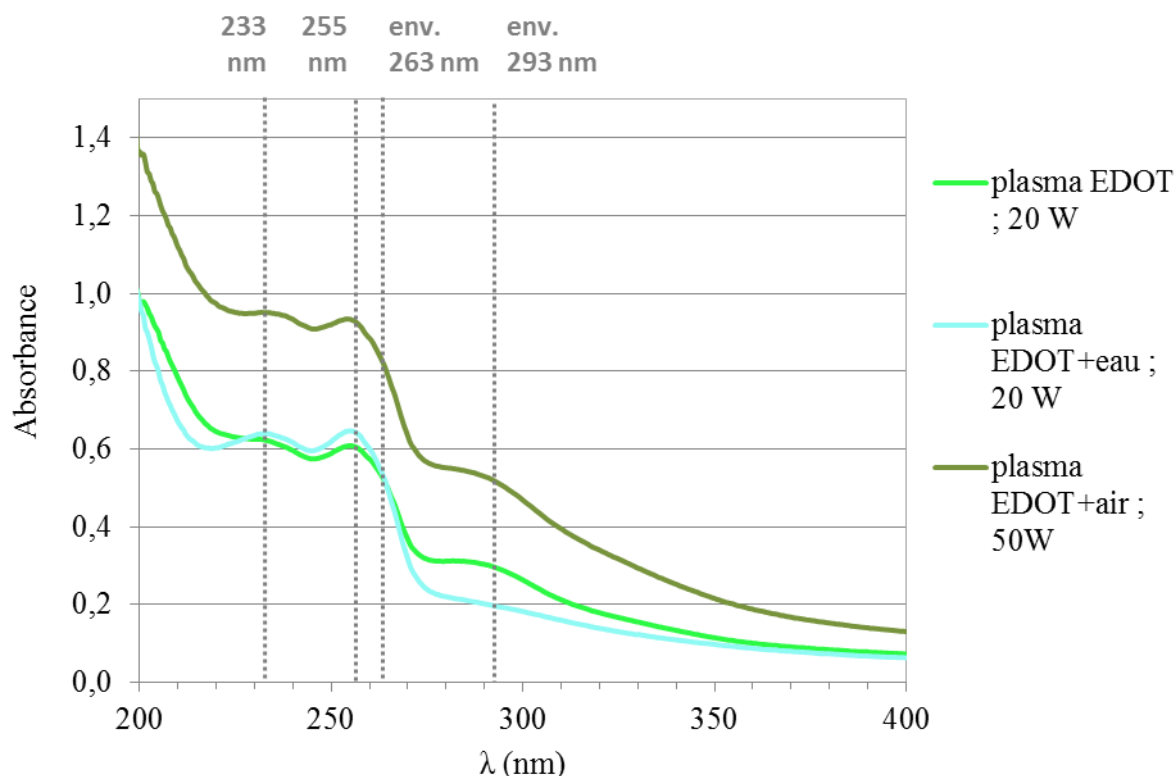


Figure 81. Spectres UV-visible entre 200 et 400 nm des échantillons de PDMS traités pendant 20 min par plasma EDOT (20 W, 0,2 mbar), par plasma EDOT+eau (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air). Les trois échantillons ont été placés au même endroit à l'intérieur du réacteur.

On observe que les pics à 233 et 255 nm, caractéristiques de l'EDOT peu modifié, sont présents dans l'échantillon traité par plasma EDOT+eau ; le pic à 255 nm étant d'intensité un peu supérieure à celle observée lors du traitement par plasma EDOT. La différence concernant le rapport de ces absorbances par rapport à l'EDOT de référence, observée pour l'échantillon traité par plasma EDOT, se retrouve pour l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+eau. Toutefois, elle est plus modérée : le rapport de ces absorbances vaut 0,99, ce qui correspondrait, en présence d'eau, à un traitement compris entre 10 et 20 min. Le signal observé à 293 nm et au-delà dans le spectre du PDMS traité par plasma EDOT n'est pas aussi marqué dans le spectre du PDMS traité par plasma EDOT+eau : son intensité est comprise entre celle obtenue sans eau pour un traitement compris entre 2 et 5 min. La couleur jaunâtre de l'échantillon et le spectre UV-visible-NIR entre 400 et 1000 nm indiquent par contre l'absence d'absorption à des longueurs d'ondes plus élevées : le traitement opéré n'a pas permis de former du PEDOT dédopé.

Le spectre IR de l'échantillon (Figure 82, Figure 83 et Figure 84) ne présente pratiquement pas d'absorption due à une liaison OH liée : la surface du PDMS semble peu attaquée par ce traitement plasma. De l'EDOT peu modifié est présent sur le PDMS puisqu'on y retrouve les pics caractéristiques de l'EDOT, comme dans le cas du traitement sans eau. Ce résultat est cohérent avec les observations faites en spectrophotométrie UV-visible. Enfin, les signaux autour de 1750 cm^{-1} , attribués à des liaisons C=O, sont clairement présents, comme dans ceux des échantillons de PDMS traités par plasma EDOT pendant une durée comprise entre 5 et 10 min. En spectrophotométrie, un résultat analogue a été obtenu, à condition de supposer que

le signal à 293 nm est bien attribuable à des produits de fragmentation de l'EDOT et/ou du PDMS. En combinant tous ces résultats, il apparaît que l'ajout d'eau dans l'atmosphère du plasma modifie clairement la chimie de surface du PDMS traité : le traitement semble globalement plus lent et semble plus affecter l'EDOT que le PDMS. La moins grande hydrophobie observée pour la surface de PDMS traité par plasma EDOT+eau par rapport à celle traitée par plasma EDOT pourrait donc paraître surprenante a priori. Il faut toutefois se rappeler que si l'IR-ATR sonde une épaisseur d'échantillon entre 0,2 et 4,7 μm (cf. I.E.2), l'angle de contact de l'eau n'est sensible qu'à l'extrême surface d'un échantillon i.e. à environ 1-2 nm. L'extrême surface du PDMS traité par plasma EDOT+eau pourrait être plus riche en hydroxyles alors qu'en moyenne, il y en aurait moins dans l'épaisseur de la couche de PDMS modifiée.

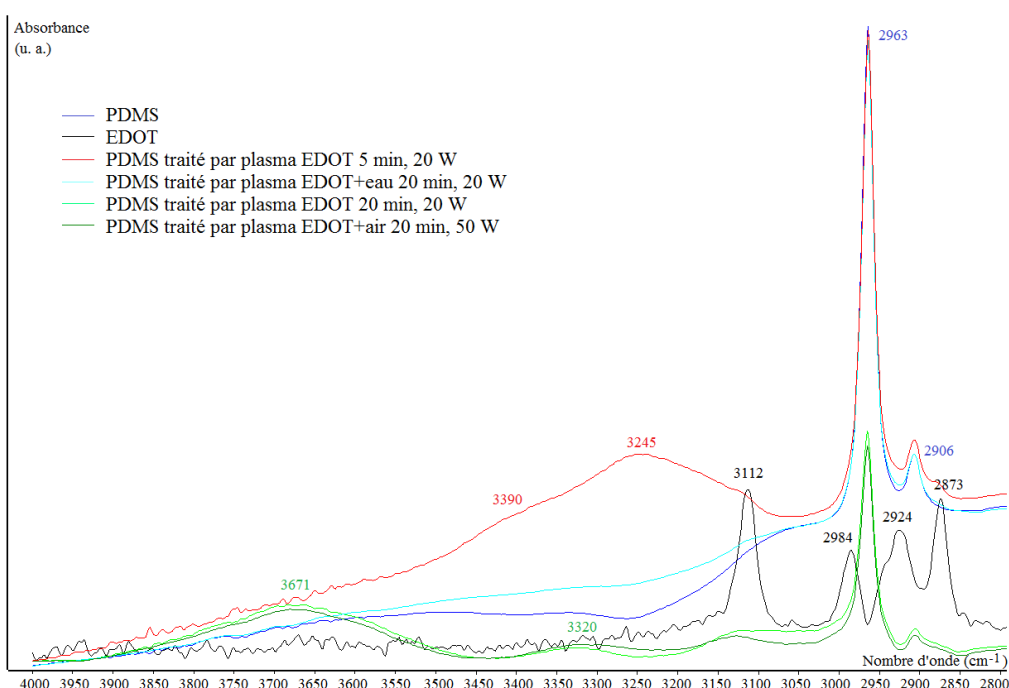


Figure 82. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT+eau pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) (diamant) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air) (diamant) : agrandissement entre 4000 et 2800 cm^{-1} .

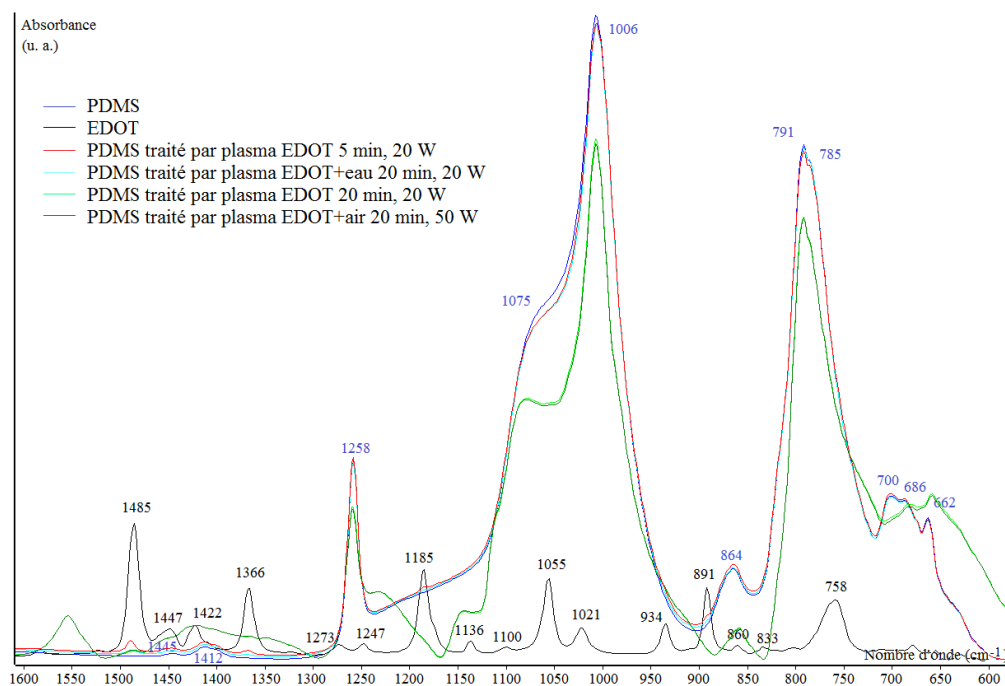


Figure 83. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT+eau pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) (diamant) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air) (diamant) : agrandissement entre 1600 et 600 cm^{-1} .

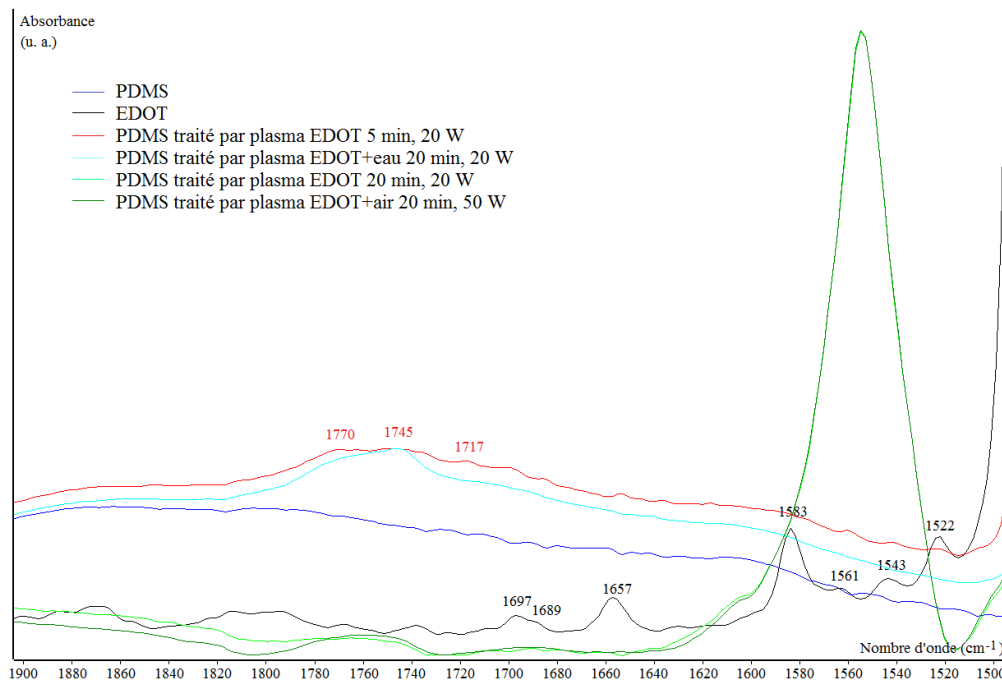


Figure 84. Spectres FT-IR-ATR du PDMS (diamant), de l'EDOT liquide pur (germanium) et du PDMS traité par plasma EDOT+eau pendant 20 min (20 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar eau) (diamant) et par plasma EDOT+air (50 W, 0,2 mbar, 0,01 mbar air) (diamant) : agrandissement entre 1900 et 1500 cm^{-1} .

Enfin, l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+eau et testé au multimètre ne présente aucune conduction : le traitement plasma n'a pas formé de PEDOT dopé sur le PDMS.

Pour cette raison, un traitement plasma EDOT du PDMS à la puissance de 50 W, cette fois en présence de 0,01 mbar d'air atmosphérique (pour introduire de l'oxygène comme dans la méthode de Dams et collaborateurs¹⁶⁸), a finalement été testé.

L'angle de contact obtenu pour l'eau sur le PDMS ainsi traité par plasma EDOT+air et mesuré presque deux mois après le traitement vaut $105 \pm 1^\circ$: la surface de l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+eau est moins hydrophobe que celle obtenue sur l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT, mais autant que celle obtenue sur l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+eau.

Le spectre UV-visible de l'échantillon de PDMS obtenu est donné sur la [Figure 81](#). On observe tout d'abord que, quelle que soit la longueur d'onde, l'absorbance de cet échantillon est substantiellement plus élevée que celles de tous les autres échantillons. Quels que soient les composés présents à la surface du PDMS, ils le sont en quantité plus importante qu'avec les traitements par plasma EDOT ou EDOT+air, à 20 W. Ceci est cohérent avec le traitement plus drastique employé. Ensuite, on observe que les pics à 233 et 255 nm, caractéristiques de l'EDOT, sont présents dans l'échantillon traité par plasma EDOT+air. La différence, par rapport à l'EDOT de référence, concernant le rapport de ces absorbances, se retrouve pour l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+air et avec un rapport quasi identique (1,02 contre 1,03 sans air). Enfin, le signal observé à 293 nm et au-delà dans le spectre du PDMS traité par plasma EDOT est également nettement présent dans le spectre du PDMS traité par plasma EDOT+air (le rapport de l'absorbance à 293 nm et de l'absorbance à 255 nm vaut 0,5 pour l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT et 0,6 pour celui traité par plasma EDOT+air, contre une valeur de 0,3 pour celui traité par plasma EDOT+eau). La couleur jaunâtre de l'échantillon et le spectre UV-visible-NIR entre 400 et 1000 nm indiquent l'absence d'absorption à des longueurs d'ondes plus élevées : le traitement opéré n'a pas permis de former du PEDOT dédopé.

Le spectre IR de l'échantillon de PDMS traité pendant 20 min par un plasma EDOT+air ([Figure 82](#), [Figure 83](#) et [Figure 84](#)) est quasiment identique à celui enregistré pour le PDMS traité pendant la même durée par un plasma EDOT. Ceci est cohérent avec l'observation faite en spectrophotométrie UV-visible. Là encore, la plus grande mouillabilité de l'échantillon par rapport au PDMS traité sans air s'explique sans doute également par une extrême surface du PDMS traité plus riche en hydroxyles que l'ensemble du PDMS modifié.

Enfin, l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT+air et testé au multimètre ne présente aucune conduction : le traitement plasma n'a effectivement pas formé de PEDOT dopé sur le PDMS.

e. Conclusion

Si les expériences menées n'ont pas encore permis d'atteindre l'un des objectifs visés, à savoir l'obtention à la surface du PDMS de PEDOT dopé lié de façon covalente, elles permettent toutefois de mettre en lumière certains phénomènes à l'œuvre lors du traitement du PDMS par plasma EDOT. En effet, deux régimes de fonctionnement ont été mis en lumière : un régime « sans silice » à l'œuvre au début du traitement et un régime « avec silice » vers lequel le système bascule ensuite. Dans le régime « sans silice », la surface du PDMS est clairement hydroxylée par le traitement plasma. Après une certaine durée du traitement, au temps qui sera appelé « temps de silice critique », on observe la formation de silice près de la surface. Comme du PDMS peut encore être détecté en IR-ATR, il n'est à ce stade pas possible de savoir s'il s'agit uniquement de PDMS situé en profondeur sous une couche uniforme de silice ou si du PDMS non transformé subsiste à l'extrême surface. Cette transition entre les

deux régimes s'effectue entre 10 et 20 min lorsque le traitement par plasma s'effectue à la puissance de 20 W et avec une source d'EDOT seul, à la pression de 0,2 mbar. L'ajout dans cette atmosphère une faible quantité d'eau (à raison de 0,01 mbar) modifie l'évolution observée, en la ralentissant : après 20 min de traitement, on se trouve encore clairement dans un régime « sans silice ». L'ajout d'une faible quantité d'air (à raison de 0,01 mbar) dans l'atmosphère du traitement conjointement avec une augmentation à 50 W de la puissance de traitement ne modifie par contre pas l'évolution observée : le régime « avec silice » est dans ce cas observé au bout de 20 min.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude pour déterminer, pour les deux derniers types de source, la valeur du temps de silice critique. Dans la perspective d'étirement de tels échantillons, un compromis devra être trouvé entre l'hydrophilie de la surface et sa rigidité, toutes deux fortement dépendantes du degré d'avancement de la formation de silice.^{47,179}

Connaissant ce résultat, l'optimisation serait alors facilitée. En effet, dans le cas de la source additionnée d'eau, la polymérisation de l'EDOT serait peut-être possible en poursuivant le traitement tout en restant dans le régime « sans silice ». Dans l'autre cas, celui de l'étude en présence d'air et à plus forte puissance, un traitement plus court que 20 min permettrait peut-être de polymériser l'EDOT tout en restant dans le régime « sans silice ». Le découplage de l'effet de la puissance et de l'ajout d'air serait d'ailleurs à réaliser.

Enfin, et surtout, le travail de polymérisation à pression atmosphérique semble indispensable : c'est en effet dans ces conditions que Dams et collaborateurs ont réussi à synthétiser du PEDOT partiellement dopé par polymérisation plasma¹⁶⁸. Comme ceci n'a jamais été testé sur le PDMS, la poursuite de ces travaux paraît primordiale. Elle ouvrirait le champ d'un processus d'obtention de substrats de PEDOT, conducteurs et étirables, parfaitement adapté à l'échelle industrielle, et plus simple que celui consistant à essayer de déposer du PEDOT-PSS, forcément moins conducteur, sur ce substrat.

Comme le traitement du PDMS par plasma EDOT visait également un second objectif, celui du dépôt nanocontrôlé subséquent de PEDOT-PSS selon la méthode 2-en-1, ceci a ensuite été testé. Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

2. FILMS DE PEDOT-PSS SUR PDMS TRAITÉ PAR PLASMA EDOT

a. Matériel

La suspension commerciale de PEDOT-PSS utilisée est décrite en II.B.1.

b. Méthodes

Préparation des substrats de quartz

Les substrats en quartz ont été rincés trois fois à l'aide d'un mélange diéthyléther/éthanol 70/30 v/v puis séchés à l'aide d'un jet d'azote.

Films (PEDOT-PSS)_n

La fabrication de ces films est décrite en II.B.1. Elle a été réalisée soit sur des lames de quartz, soit sur des échantillons de PDMS traités par polymérisation plasma (cf. III.B.1).

c. Caractérisations

Spectrométrie UV-visible-NIR

Les spectres UV-visible-NIR des échantillons ont été acquis avec un appareil Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA). Les films de PDMS ont été déposés sur une lame de quartz.

Mesure de résistance – méthode à deux pointes

Un multimètre 85III (Fluke, Everett, États-Unis) a été utilisé pour mesurer la résistance d'échantillons.

Conductimétrie – méthode à quatre pointes en carré

L'étude fine de la conductivité de films en fonction de la température a été réalisée à l'aide du dispositif à quatre pointes en carré de l'institut FEMTO-ST.

Microscopie à force atomique

Les images AFM hauteur et phase en mode *tapping* ont été acquises sur l'appareil Nanoscope IV (Digital Instruments Veeco Technology group, Plainview, USA).

Microscopie électronique à balayage

L'étude au MEB de l'élongation uniaxiale de films déposés sur élastomère a été réalisée avec un dispositif d'élongation uniaxiale motorisé « maison » développé par Joseph Hemmerlé, Ingénieur de recherche dans l'unité U1121 « Biomatériaux et Bioingénierie » de l'INSERM.¹⁷⁹ Ce dispositif a été placé dans l'enceinte du microscope Quanta 400 (FEI, Hillsboro, USA). Ceci permet d'acquérir des images lors de l'élongation de l'échantillon sans devoir ouvrir l'enceinte du microscope entre deux images. La valeur de l'élongation est déterminée à l'aide de la caméra placée à l'intérieur de l'enceinte du microscope, par lecture de la position d'un signet, solidaire de l'échantillon étiré, se déplaçant devant une règle. Au vu de la méthode utilisée, l'incertitude sur les positions mesurées peut être estimée à 0,5 mm. Pour des élongations comprises entre 4 et 10 mm, l'incertitude relative sur les élongations relatives peut ainsi atteindre jusqu'à 25 %.

d. Résultats et discussion

La possibilité de dépôt de nanofilms de PEDOT-PSS sur le PDMS traité par plasma EDOT a d'abord été testée sur le substrat de PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min (noté PDMS/pLEDOT20), quinze jours après l'élaboration de ce substrat.

Après 5 dépôts successifs de suspension commerciale de PEDOT-PSS, film noté (PEDOT-*cx*-PSS)₅ comme précédemment, un échantillon uniformément bleu, caractéristique, a été obtenu. Dans les mêmes conditions, un témoin de PDMS non traité et soumis à 5 dépôts de la même suspension commerciale de PEDOT-PSS reste incolore.

Les spectres UV-visible-NIR du film (PEDOT-*cx*-PSS)₅ déposé sur le substrat PDMS/pLEDOT20 ainsi que celui d'un film réalisé dans les mêmes conditions mais sur une lame de quartz sont donnés sur la [Figure 85](#).

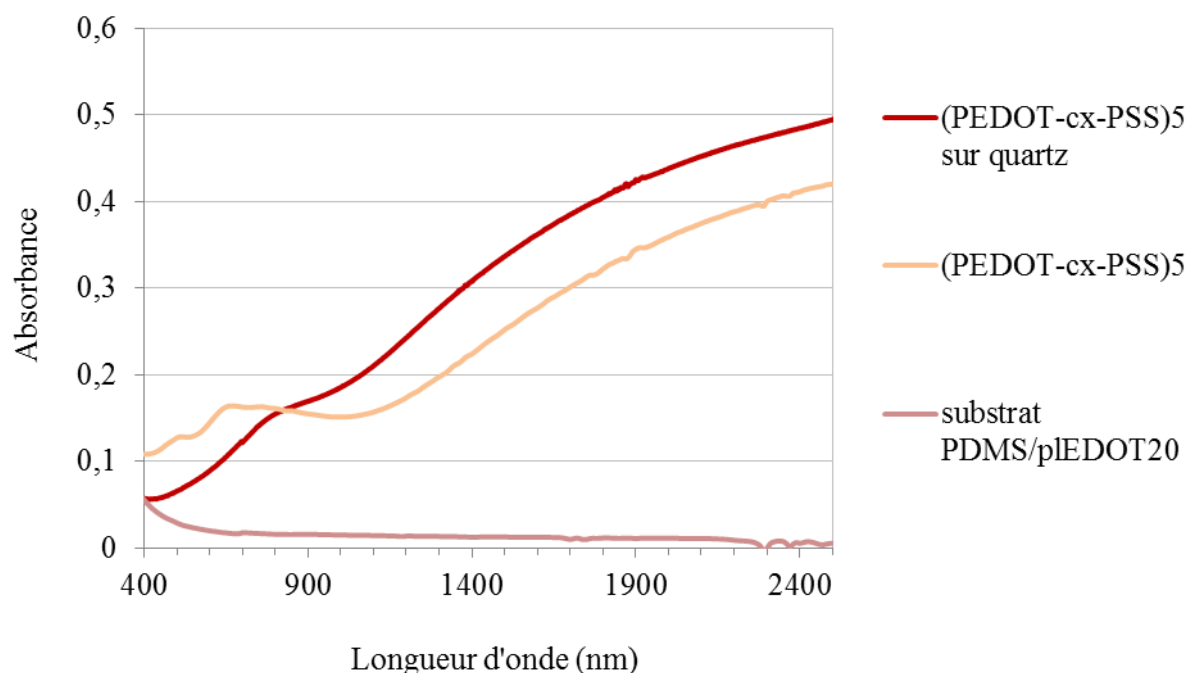


Figure 85. Spectre UV-visible-NIR entre 400 et 2500 nm : du substrat PDMS/plEDOT20 (référence : air) ; d'un film (PEDOT-cx-PSS)₅ déposé à la tournette sur ce substrat PDMS/plEDOT20 (référence : substrat PDMS/plEDOT20) ; d'un film (PEDOT-cx-PSS)₅ sur lame de quartz (référence : lame de quartz).

La comparaison du spectre du film (PEDOT-cx-PSS)₅ déposé sur le substrat PDMS/plEDOT20 avec le spectre du film de (PEDOT-cx-PSS)₅ déposé sur la lame de quartz confirme que du PEDOT-PSS a bien été déposé sur le PDMS traité par plasma EDOT, en quantité légèrement plus faible que sur le substrat rigide. Le spectre du PEDOT-PSS déposé sur l'élastomère présente les caractéristiques classiques du PEDOT dopé à savoir un pic polaronique vers 800 nm et une absorption bipolaronique conséquente dans le proche infrarouge.^{33,189} Toutefois, le pic polaronique est décalé vers les faibles longueurs d'onde sur l'échantillon PDMS, contrairement à l'absorption polaronique à de plus grandes longueurs d'onde, non modifiée. Ce déplacement hypsochrome pourrait être dû à l'interaction du PEDOT-PSS avec le substrat. Au vu de la structure habituellement avancée pour des films de PEDOT-PSS (particules gélifiées ayant pour cœur du PEDOT et pour enveloppe du PSS et des contre-ions)^{41,42}, ceci impliquerait que le niveau des OM du PEDOT dopé (au cœur des particules de PEDOT-PSS) soit modifié par les interactions échangées par l'extérieur de ces particules (ie du PSS) avec la surface du substrat, plutôt que par des interactions directes du PEDOT avec cette surface. Autrement dit, un effet de type solvatochrome (le PSS, modifié ou non par son interaction avec la surface, étant considéré comme solvant) pourrait être mis en jeu.

Ainsi, le traitement de surface par plasma EDOT du PDMS permet le dépôt subséquent de PEDOT-PSS en quantité comparable à ce que l'on obtient sur un substrat rigide compatible. La plus grande hydrophilie du PDMS traité explique cette réussite. En effet, elle pourrait être plus conséquente au moment où le dépôt de PEDOT-PSS a été réalisé (15 jours après le traitement plasma) que lorsqu'elle a été étudiée par mouillabilité (2 mois après le traitement). On ne peut toutefois savoir si c'est seulement la présence des hydroxyles et de la silice qui sont à l'origine de cette compatibilité de la surface du substrat avec le gel de PEDOT-PSS, ou si cette compatibilité provient également d'autres groupes oxygénés de surface, capables

d'établir des liaisons hydrogène avec le gel. Le fait que la répartition sur la surface de PDMS de ces différentes espèces soit inconnue est également un obstacle à une compréhension plus fine du phénomène.

La résistance, mesurée au multimètre, de l'échantillon de PDMS traité par plasma EDOT pendant 20 min et recouvert de PEDOT-PSS, vaut $2 \pm 1 \text{ M}\Omega$ (électrodes distantes de 2 cm). Dans les mêmes conditions, la résistance de l'échantillon de PDMS non traité et sur lequel il a été tenté de déposer du PEDOT-PSS est trop grande pour pouvoir être mesurée par le multimètre. Par conséquent, le traitement par plasma EDOT du PDMS permet effectivement d'obtenir du PDMS conducteur.

La possibilité de fixer du PEDOT-PSS sur des échantillons traités moins longtemps par plasma EDOT a alors été testée. Cette fois, un seul dépôt de suspension commerciale de PEDOT-PSS a été réalisé sur les échantillons de PDMS traités afin d'affiner l'étude. Il faut toutefois noter que ce dépôt a été réalisé deux mois après le traitement du PDMS. Sur le PDMS traité par plasma EDOT pendant 2 min, un dépôt bleu est observable mais il est fortement non uniforme. De plus, la résistance de cet échantillon est trop importante pour être mesurable au multimètre. Par contre, un dépôt bleu un peu plus uniforme est observé sur un échantillon de PDMS traité par plasma EDOT pendant 5 min et recouvert d'un dépôt de suspension commerciale de PEDOT-PSS. La résistance de cet échantillon, toujours mesurée dans les mêmes conditions, vaut dans ce cas $14 \pm 1 \text{ M}\Omega$. Par conséquent, la durée minimale du traitement par plasma EDOT du PDMS, nécessaire à la fixation subséquente, deux mois après, de suffisamment de PEDOT-PSS pour que l'échantillon soit conducteur, se situe entre 2 et 5 min. Il serait intéressant de faire une étude analogue pour un dépôt de PEDOT-PSS réalisé immédiatement après le traitement par plasma EDOT du PDMS. Un autre échantillon de PDMS traité par plasma EDOT pendant 5 min et recouvert, 6 mois après, d'un dépôt de PEDOT-PSS a alors été testé par la méthode des quatre pointes en carré. Un nouvel échantillon a été nécessaire car il a été observé que le dépôt de PEDOT-PSS n'adhérait que faiblement au PDMS traité par plasma EDOT : ce dépôt reste en partie collé aux électrodes de mesure du multimètre, comme en atteste la diminution de la couleur bleue sur les portions de surface sur lesquelles ont été appliquées ces électrodes. Les résultats du mesurage par la méthode des quatre pointes en carré sont donnés sur la [Figure 86](#).

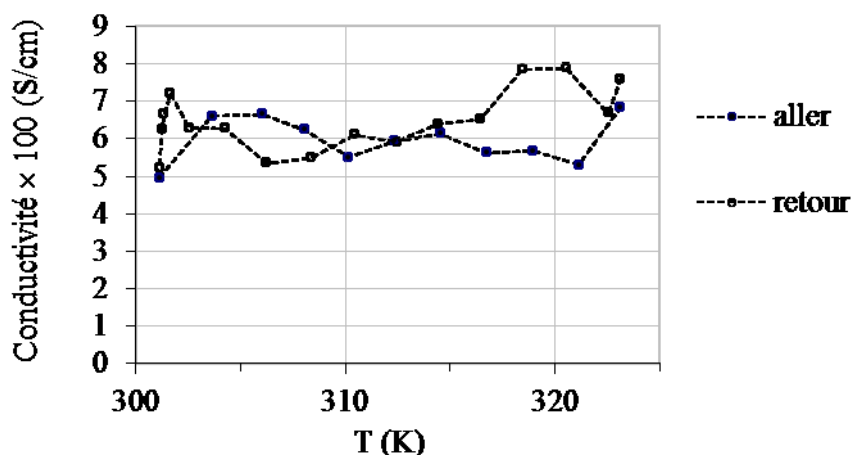


Figure 86. Conductivité d'un film (PEDOT-PSS)₁ déposé à la tournette sur un substrat PDMS/plEDOT5 en fonction de la température. Symboles pleins : chauffage de 300 à 325 K ; symboles vides : refroidissement de 325 à 300 K. Les courbes tracées servent uniquement de guide pour l'œil.

La conductivité moyenne estimée sur cet échantillon vaut 0,06 S/cm. Il ne s'agit que d'une estimation car, pour le calcul de la conductivité à partir des mesures par la méthode à quatre pointes en carré, il faut disposer de l'épaisseur du dépôt de PEDOT-PSS (cf. Annexe 1 G). Cette valeur, non aisément mesurable (cf. III.B.2.e pour les propositions de méthode de mesure) a été estimée à partir de celle obtenue pour un film (PEDOT-PSS)₁ déposé dans les mêmes conditions sur un wafer Si/SiO₂ (cf. II.C.2.a.4.4), à savoir 80 nm. En effet, l'étude spectrophotométrique UV-visible-NIR a montré (cf. Figure 85) que la quantité de PEDOT-PSS déposée sur le PDMS traité par plasma EDOT, quoiqu'inférieure à celle de la même suspension déposée sur un substrat rigide comme le quartz, n'en était toutefois pas très éloignée. Autrement dit, l'estimation de l'épaisseur est une surestimation. Celle de la conductivité moyenne est, par conséquent, une sous-estimation de la valeur réelle, puisque la conductivité est inversement proportionnelle à l'épaisseur du dépôt. Si l'on compare la valeur, sous-estimée, de la conductivité obtenue sur le substrat de PDMS traité par plasma EDOT avec celle obtenue sur un wafer de silicium (0,25 S/cm à 25°C pour des dépôts d'épaisseur comprise entre 45 et 125 nm) (cf. II.C.2.a.4.5), on constate qu'il y a moins d'un ordre de grandeur de différence entre les deux valeurs. Cette différence s'explique sans doute simplement par la mauvaise estimation de l'épaisseur du dépôt. Il est ainsi possible d'affirmer que la conductivité du film de PEDOT-PSS obtenu sur le substrat de PDMS traité par plasma EDOT n'est pas trop éloignée de celle obtenue sur un substrat rigide, ce qui constitue évidemment un résultat essentiel.

Par ailleurs, lors de la mesure de la conductivité du film déposé sur l'élastomère, le coefficient de régression ohmique n'a jamais dépassé 0,93, ceci indiquant une mauvaise qualité des contacts entre les pointes de mesure et l'échantillon. Cette observation explique que les courbes de la Figure 86 ne suivent pas une évolution régulière avec la température, que ce soit lors du chauffage ou lors du retour à la température ambiante. Mais elle ne remet pas en question l'estimation de la valeur de la conductivité du film étudié, dont il a été montré qu'elle restait dans le bon ordre de grandeur même lors d'un contact ohmique médiocre (cf. II.C.2.a.4.4).

Les résultats des différentes caractérisations électriques des échantillons de PDMS traité par plasma EDOT et recouverts de PEDOT-PSS, décrits ci-dessus, sont résumés dans le Tableau 6.

Durée traitement plasma EDOT (min)	Nb de dépôts de PEDOT-PSS	Aspect	Résistance ($M\Omega$)	Conductivité sous-estimée (S/cm)
0	5	incolore	NM	---
2	1	bleu, non uniforme	NM	---
5	1	bleu, moyennement uniforme	14	---
5	1	bleu, moyennement uniforme	---	0,06
20	5	bleu, uniforme	2	---

Tableau 6. Caractérisations électriques d'échantillons de PDMS traités par plasma EDOT puis recouverts à la tournette de plusieurs dépôts successifs de suspension commerciale de PEDOT-PSS. La résistance a été mesurée au multimètre avec des électrodes distantes de 2 cm (NM : non mesurable). La conductivité a été estimée (cf. texte) à partir d'une mesure par méthode des quatre pointes en carré.

L'étape suivante a consisté à vérifier si la construction nanocontrôlée de films de PEDOT-PSS selon la méthode 2-en-1 était réalisable sur le PDMS traité par plasma EDOT et, le cas échéant, à savoir si cette construction se réalisait de façon analogue à celle observée sur des substrats rigides. Pour ce faire, des dépôts supplémentaires de suspension commerciale de PEDOT-PSS ont été réalisés à la tournette sur le film (PEDOT-PSS)₅ déposé sur PDMS/plEDOT20 et analysé plus haut (Figure 85). À l'œil, l'intensification de la couleur bleue de l'échantillon au fur et à mesure des dépôts était clairement observable. Dans l'échantillon à 10 dépôts finalement obtenu, une décroissance de la couleur bleue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de la tournette est visible : le dépôt possède une symétrie axiale, déjà observée sur des échantillons de PEDOT-PSS déposés sur wafer de silicium, due à la symétrie de la méthode de dépôt. Les spectres UV-visible-NIR enregistrés au fur et à mesure des dépôts de PEDOT-PSS sont donnés sur la Figure 87.

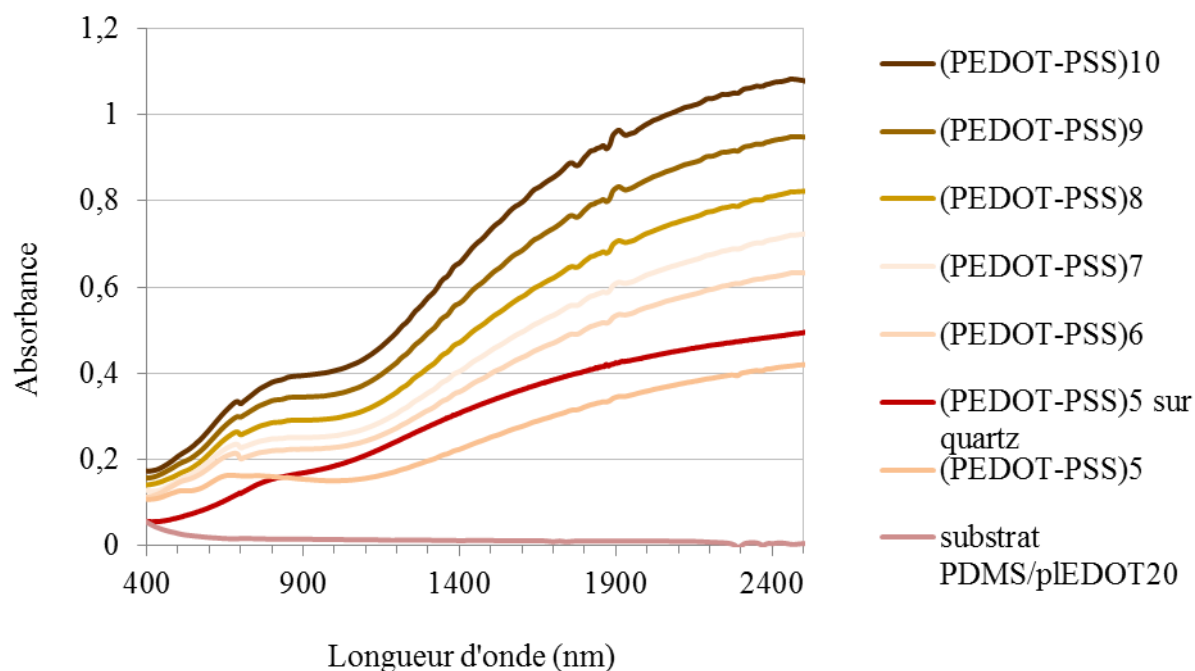


Figure 87. Spectres UV-visible-NIR entre 400 et 2500 nm d'un film (PEDOT-PSS)_x déposé à la tournette sur un substrat PDMS/plEDOT20. En bordeaux : film de (PEDOT-PSS)₅ sur quartz obtenu dans les mêmes conditions.

Notons, pour une longueur d'onde donnée, que l'absorbance du film augmente avec le nombre de dépôts de PEDOT-PSS. La construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS est effectivement possible sur du PDMS traité par plasma EDOT. La comparaison entre le spectre des films (PEDOT-PSS)₅ et (PEDOT-PSS)₆ déposés sur le substrat PDMS/plEDOT20 avec celui d'un film réalisé sur la lame de quartz montre que le décalage entre la quantité déposée sur l'élastomère ou sur le quartz est faible : il n'est dû qu'à un seul dépôt de suspension commerciale. Enfin, le suivi, en fonction du nombre de dépôts n , de l'absorbance à 910 nm du film (PEDOT-PSS)_n déposé sur le substrat PDMS/plEDOT20 est donné sur la [Figure 88](#).

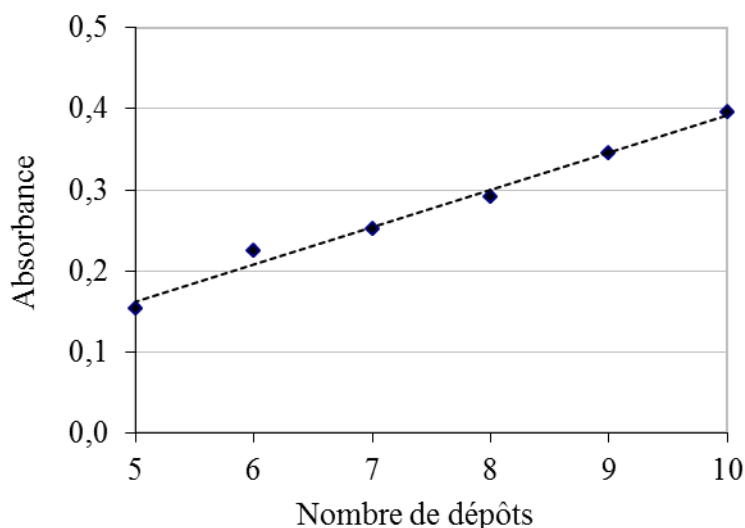


Figure 88. Absorbance UV-vis-NIR à 910 nm, en fonction du nombre de dépôts n , d'un film (PEDOT-PSS) $_n$ réalisé à la tournette sur un substrat PDMS/plEDOT20. La droite en pointillés correspond à la droite de régression linéaire.

La construction du film 2-en-1 est linéaire dans le domaine étudié (coefficient de régression linéaire de 0,989) avec une vitesse de croissance de film de 0,046 unités d'absorbance/dépôt. Dans les mêmes conditions mais sur un substrat de verre recouvert d'un système d'amorçage (PEI-*al*-PSS) $_2$, des croissances de film également linéaires ont été obtenues, avec en moyenne, une vitesse de croissance de film de 0,033 unités d'absorbance/dépôt et des coefficients de régression compris entre 0,985 et 0,989. En conclusion, dans le domaine étudié, la croissance des films 2-en-1 de PEDOT-PSS s'effectue aussi bien sur le PDMS traité par plasma EDOT que sur un substrat rigide.

La morphologie de surface du film (PEDOT-PSS) $_{10}$ déposé sur PDMS/plEDOT20 a été étudiée par AFM. Les images de cette analyse sont données sur la [Figure 89](#).

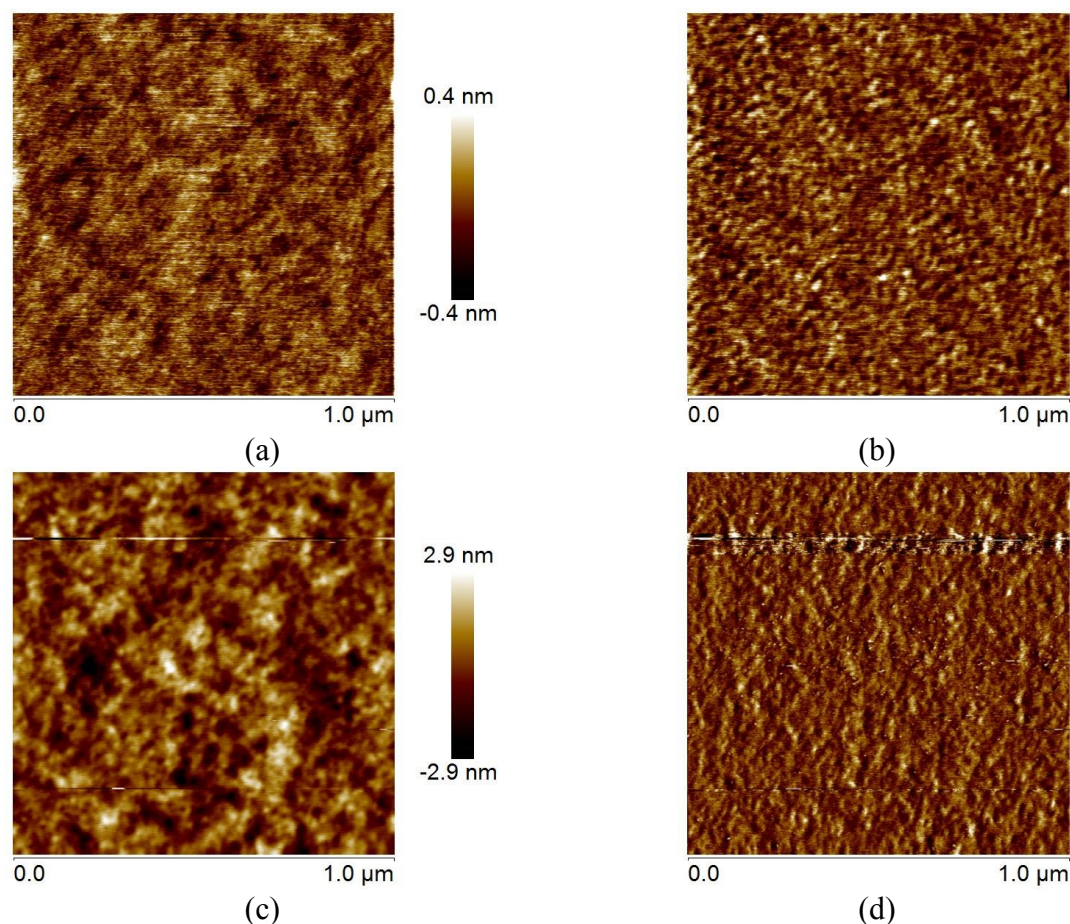


Figure 89. Images AFM ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) en mode tapping :

- d'un film $(\text{PEDOT-PSS})_{10}$ construit sur PDMS/PIEDOT20 : image hauteur (a) et image phase (b) ;
- d'un film $(\text{PEDOT-PSS})_{70}$ construit sur verre/(PEI-al-PSS)₂ : image hauteur (c) et image phase (d).

Même si les deux séries d'image n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions (changement de pointe, vitesses de balayage différentes, régime de balayage plus ou moins « soft »), on retrouve, pour les films sur élastomère (images a et b), la morphologie de surface formée d'amas de sphères gélifiées rencontrée pour des films de PEDOT-PSS déposés sur des substrats rigides (images c et d). La rugosité quadratique vaut 0,7 nm pour le film déposé sur élastomère : elle est identique, aux différents paramètres d'acquisition près, à celle mesurée pour des films de PEDOT-PSS déposés sur des substrats rigides (0,9 nm).

L'étude au MEB de l'élongation uniaxiale d'un film $(\text{PEDOT-PSS})_1$ déposé sur PDMS/PIEDOT5 a été réalisée afin de savoir dans quelle mesure le dépôt global était résistant à l'élongation de l'élastomère. Pour ce faire, les images ont été acquises lors de l'élongation de l'échantillon dans l'enceinte du microscope. Ces images sont données respectivement sur la Figure 90 et la Figure 91 aux échelles respectives de 100 et 20 μm , pour un étirement variant entre 0 et 33 %,

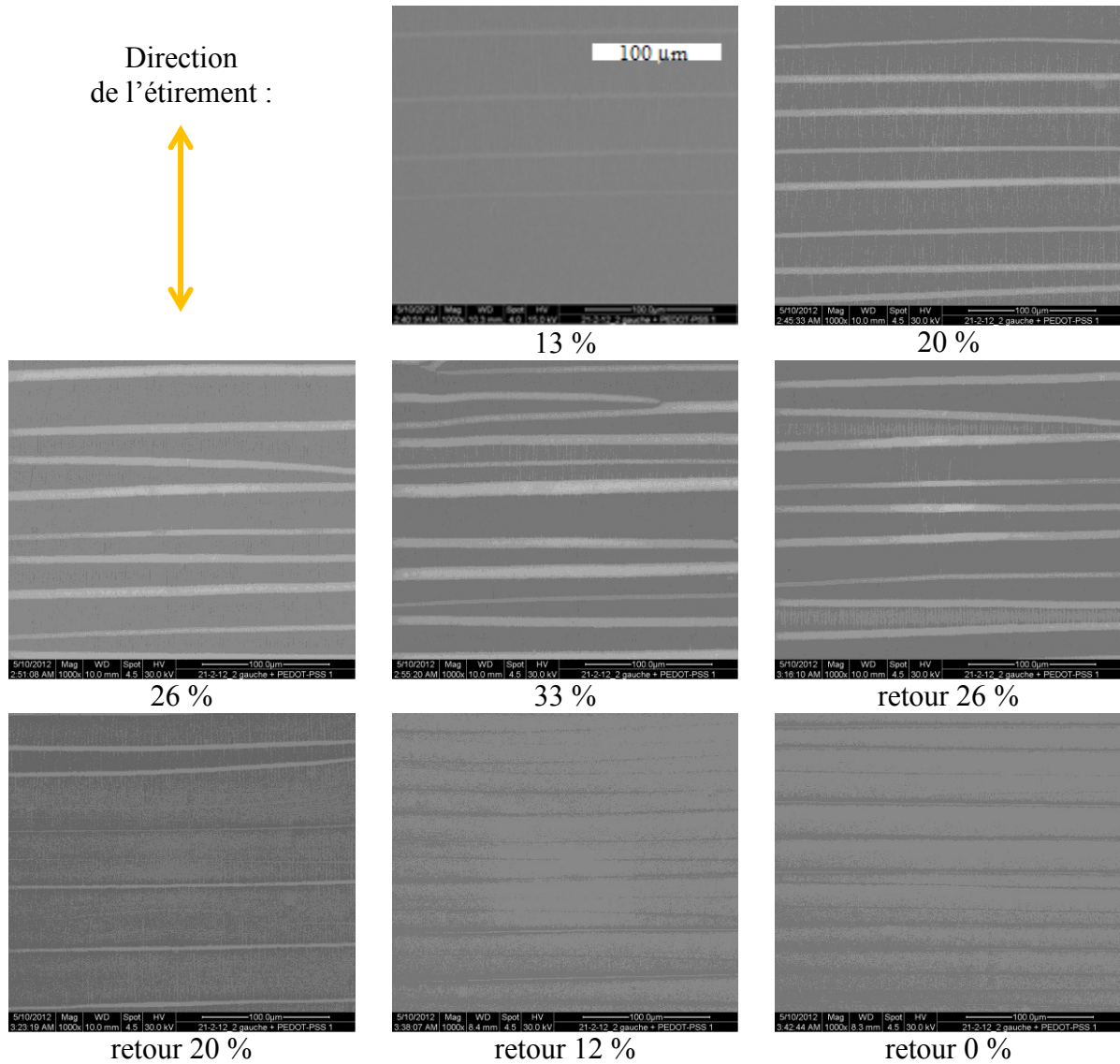


Figure 90. Images MEB d'un film (PEDOT-PSS)₁ déposé sur PDMS/pLEDOT5 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 33 % d'étirement relatif puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 100 µm.

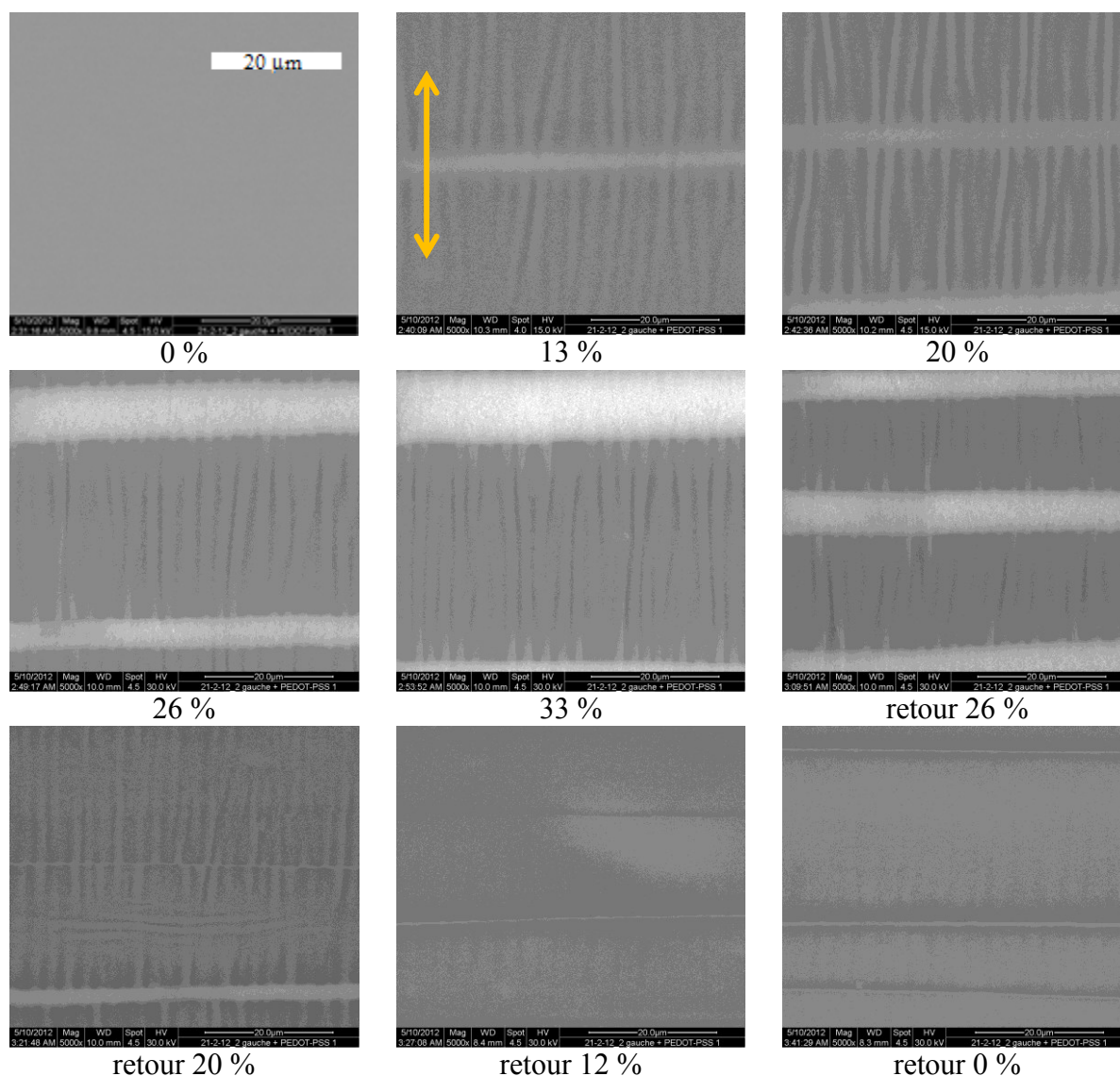


Figure 91. Images MEB d'un film (PEDOT-PSS)₁ déposé sur PDMS/plEDOT5 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 33 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 20 μ m. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

Tout d'abord, lorsqu'on étire l'échantillon dans la direction indiquée par la flèche orange dans les figures ci-dessus, l'échantillon tend à se contracter dans la direction perpendiculaire à celle-ci, par effet Poisson. La compression qui en résulte dans cette dernière direction est à l'origine du phénomène de gauchissement périodique de la surface (*buckling*) visible sur les images. Les crêtes d'isoaltitude des vagues de gauchissement sont perpendiculaires à la direction de compression, et donc, au final, parallèles à la direction de l'étirement. Ce phénomène de gauchissement périodique est dû à la différence de module d'élongation entre le substrat PDMS peu rigide (4,5 MPa)¹⁷⁹ et épais (300 μ m)¹⁸⁶ et le dépôt plasma-EDOT + PEDOT-PSS plus rigide (107 GPa pour la silice²⁰⁷ ; 2-3 GPa pour le PEDOT-PSS^{44,46}) et mince (moins de 80 nm d'épaisseur pour le PEDOT-PSS). Lorsque l'étirement est supprimé, la contrainte de compression est supprimée : les vagues de gauchissement ont disparu sur les deux dernières images (un gauchissement subsiste autour des fissures, par l'existence de contraintes résiduelles à ces endroits).

Par ailleurs, lors de l'étirement, des fissures perpendiculaires à la direction de l'étirement apparaissent à la surface du film, sans qu'il soit a priori possible de situer à quelle profondeur se situent ces fissures, à savoir au niveau du seul film de PEDOT-PSS ou alors au niveau de l'ensemble du dépôt (composés dus au traitement plasma EDOT + PEDOT-PSS). De même qu'en III.C.1.e.2, ceci pourrait peut-être être élucidé par une étude AFM en mode *peak force mapping*. Avec l'augmentation de l'étirement, ces fissures s'élargissent ; elles se referment lorsque l'étirement diminue. Lorsqu'après l'étirement maximal, on revient à un étirement de 0 %, les fissures restent visibles. De façon a priori étonnante, elles le sont même plus qu'à la valeur de retour à 12 %. Le paradoxe est levé à la sortie de l'échantillon de l'enceinte du microscope : l'échantillon est bombé, et non à plat comme il l'était à 0 % avant l'expérience. Ceci s'explique par l'hystérèse de déformation de l'échantillon, due à la dissipation par frottements entre les chaînes de polymère de l'élastomère d'une partie de l'énergie mécanique emmagasinée lors de l'étirement. Autrement dit, l'échantillon subit une déformation plastique et les valeurs d'étirement au retour, calculées à partir de la position du signet devant la règle, ne correspondent pas à l'allongement réel de l'échantillon et sont à comprendre ainsi. L'allongement réel de l'échantillon vaut 0 % pour une valeur de l'étirement strictement supérieure à 0%. Et à 0 % d'étirement, l'échantillon se retrouve bombé, ce qui peut à nouveau ouvrir les fissures. On peut ainsi affirmer que le 0 % d'allongement réel est plus proche de 12 % d'étirement mesuré que de 0 % de cet étirement. L'hystérèse due à la déformation plastique de l'échantillon explique aussi pourquoi le phénomène de gauchissement périodique disparaît dès la valeur d'étirement de 12 %.

Enfin et surtout, il est remarquable qu'aucun phénomène de délamination du dépôt ne soit observable. Ainsi, pour des étirements jusqu'à au moins 30 %, le film de PEDOT-PSS adhère au substrat de PDMS traité par plasma EDOT. Dans leur étude du phénomène de buckling du PEDOT-PSS sur du PDMS traité par plasma oxygène, les auteurs⁴⁶ évitent de dépasser des compressions de seulement 2 %, en partie pour éviter ce phénomène. Les valeurs obtenues avec le traitement par plasma EDOT du PDMS dépassent largement ce seuil.

En conclusion, le film de PEDOT-PSS déposé sur substrat de PDMS, s'il doit certainement voir sa conductivité diminuer suite à l'apparition des fissures, n'en semble pas moins robuste mécaniquement. Bien entendu, il s'agit maintenant de poursuivre l'étude, notamment par des mesures de résistance de l'échantillon sous elongation au moins uniaxiale.

e. Conclusion

Pour améliorer les mesures de conductivité des échantillons par la méthode des 4 quatre pointes en carré, il faudra évaluer directement l'épaisseur des dépôts de PEDOT-PSS, par exemple :

- sur une section d'échantillon imagée en AFM ;
- par ellipsométrie, éventuellement spectroscopique, sur PDMS : ce type de mesure est possible²⁰⁸ : il serait intéressant de la mettre au point dans le cas des dépôts de PEDOT-PSS sur du PDMS traité par plasma EDOT.

Toujours pour améliorer les mesures de conductivité et quelle que soit la méthode, un dépôt de laque d'argent sur le film à étudier, au niveau des surfaces de contact entre les électrodes et la surface de l'échantillon pourra améliorer les mesures en assurant un contact ohmique satisfaisant. Une méthode, peut-être plus efficace encore, serait celle utilisant des gouttes d'eutectique indium-gallium, liquide à température ambiante, maintenant un contact constant avec la couche conductrice, même lorsque l'échantillon est étiré (cf. I.C.3)⁴⁷.

Enfin, les mesures de conductivité ont été réalisées sur des films de PEDOT sur du PDMS traité par plasma EDOT réalisé avec un seul dépôt de PEDOT-PSS commercial. L'épaisseur de ce film étant inférieure à 80 nm, on se trouve peut-être dans ce cas à la limite d'un film

homogène. Pour ne pas être limité par ce facteur, il faudrait poursuivre l'expérience en la réalisant sur des films obtenus avec un nombre plus élevé de dépôts.

Par ailleurs, l'étude MEB de l'élongation du film de PEDOT-PSS déposé sur du PDMS traité par plasma EDOT devra être poursuivie afin de montrer s'il existe ou non un seuil d'étirement au-delà duquel il y aurait délamination du film de PEDOT-PSS par rapport au substrat. De plus, ces mesures devront être poursuivies sur plusieurs cycles d'élongation et retour, afin de mettre en évidence, ou non, une stabilité de ces cycles.

Au final, des mesures de résistance sous étirement, analogues à celles décrites dans le III.C.1.e.3 devront évidemment compléter l'étude.

3. CONCLUSION

L'objectif de déposer du PEDOT-PSS sur du PDMS est atteint grâce à la polymérisation plasma de PEDOT envisagée sur le PDMS. Plus précisément, la construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS sur le PDMS traité par plasma EDOT est possible et s'effectue avec une vitesse de croissance identique à celle observée sur des substrats rigides. La conductivité des films obtenus est satisfaisante, du même ordre de grandeur que celle de films identiques déposés sur des substrats rigides. Rappelons, même si ce n'était pas le but de cette étude, que cette conductivité peut être améliorée par les moyens habituels, à savoir par l'ajout, dans la suspension de PEDOT-PSS de dopants dits secondaires, comme le DMSO ou le glycérol.⁴⁹

Sans présumer des résultats de futures mesures de conduction sous étirement, le dépôt de PEDOT-PSS devra être réalisé sur du PDMS à la surface gauchie périodiquement : déplier les plis lors de l'étirement se fera avant d'endommager le film de PEDOT-PSS. Le PDMS gauchi sera simplement obtenu par relaxation, en sortie de réacteur, d'un échantillon de PDMS traité sous étirement par plasma EDOT.

Par ailleurs, obtenir du PEDOT dopé par polymérisation plasma directe de l'EDOT sur le PDMS serait un objectif encore plus intéressant à atteindre. Il permettrait notamment d'améliorer l'adhésion du film conducteur sur le PDMS, adhésion qui pour l'instant est faible. Et surtout, même sans dépôt de PEDOT-PSS, il serait peut-être possible d'obtenir en une seule étape un composite de PEDOT dopé et de PDMS. Il semble que les efforts devraient être poursuivis dans cette voie et que l'objectif devrait pouvoir être atteint sur le PDMS, puisqu'il l'a déjà été sur un substrat comme le verre¹⁶⁸⁻¹⁷⁰. L'applicabilité industrielle d'un tel procédé ne semblerait pas irréaliste.

C. PULVÉRISATION CATHODIQUE D'OR

1. TRAITEMENT DU PDMS

a. Justification du choix de la technique

Le dépôt d'or sur le PDMS a été envisagé car il rend le matériau plus hydrophile¹⁷¹, ce qui était nécessaire dans la perspective de dépôt d'un film hydrophile de PEDOT-PSS, ou, plus largement, de films multicouches de polyelectrolytes à partir de solutions aqueuses.

La pulvérisation cathodique de métal (*metal sputtering* ou *sputter deposition*) est une technique de dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition PVD*) qui permet de recouvrir la surface d'un échantillon d'une fine couche métallique. Dans le cadre du travail

décrit dans ce manuscrit, elle a été utilisée pour implanter des particules d'or sur des surfaces de PDMS et ce, pour atteindre deux buts distincts et complémentaires :

- rendre celles-ci conductrices même sous elongation uniaxiale ;
- rendre celles-ci aptes à être recouvertes par des films multicouches de polyélectrolytes.

L'utilisation de la pulvérisation cathodique pour obtenir des élastomères conducteurs sous elongation uniaxiale a été inspirée par les travaux de Rosset et collaborateurs.⁵ Ceux-ci ont montré qu'un échantillon de PDMS traité par une technique voisine (dépôt de métal par création d'un plasma métallique i.e. *vacuum arcs* ou *cathodic arcs* ou *metal vapor arcs*) pouvait être étiré de 175 % tout en gardant de la conduction électrique (cf. Introduction A), à condition de ne pas recouvrir la surface de PDMS par un film d'or continu. La conduction est maintenue à condition d'implanter des agrégats contigus pouvant glisser les uns par rapport aux autres et, de ce fait, constamment recréer de nouveaux chemins de percolation.

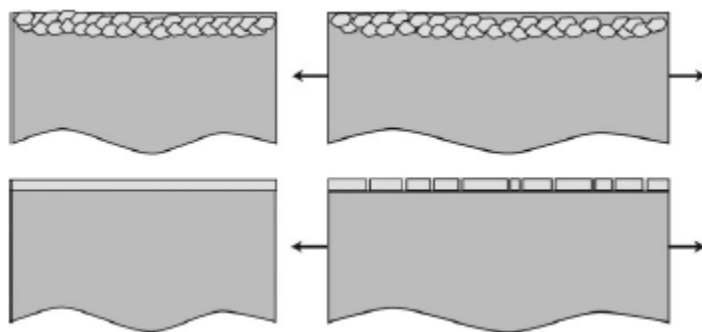


Figure 92. Film de PDMS traité par plasma métallique d'or (en haut) : les agrégats formés peuvent glisser les uns par rapport aux autres. Si un film d'or continu est déposé (en bas), la rupture du film limite les étirements applicables avant la rupture de conduction.⁵

Des résultats analogues ont été visés à l'aide de la pulvérisation cathodique, à condition de strictement contrôler les conditions de dépôt. En effet, le contrôle possible de plusieurs paramètres de dépôt semblait intéressant pour affiner le contrôle de la morphologie – et, partant, de la conductivité – du dépôt. En particulier, la seule variation de la durée de traitement laissait espérer le dépôt, sur le substrat choisi, de simples agrégats métalliques isolés (traitements courts) jusqu'à de véritables films continus (traitements plus longs), en passant par l'obtention d'agrégats électriquement connectés (traitements de durée intermédiaire). Cette possibilité de former des agrégats, et non des films, a effectivement été démontrée, à condition de limiter l'épaisseur de dépôt (sous 1-2 nm)¹⁷¹, mais l'incidence de l'épaisseur sur les propriétés de conduction reste à étudier.

Par ailleurs, les films métalliques obtenus par pulvérisation cathodique présentent une meilleure adhésion sur les substrats de PDMS que des films obtenus par simple évaporation thermique.²⁰⁹ Les films métalliques obtenus par pulvérisation cathodique présentent une réelle interphase, formée d'un mélange de polymère et de métal et/ou d'oxydes métalliques, alors que lors d'une évaporation thermique, un film métallique est simplement déposé sur le polymère, sans large interpénétration des deux matériaux.²⁰⁹ Ceci s'explique par l'énergie cinétique des atomes métalliques, bien plus grande (au minimum un ordre de grandeur de différence) dans le cas de la pulvérisation cathodique que dans celui de l'évaporation thermique.²⁰⁹ Il était donc espéré que la pulvérisation cathodique permettrait d'incruster

mécaniquement l'or dans l'élastomère, phénomène favorable à la tenue mécanique de ce dépôt sur le substrat.

Au final, la pulvérisation cathodique d'or devrait permettre d'atteindre un des objectifs de cette thèse, à savoir obtenir des matériaux déformables (grâce au PDMS) avec une base plus ou moins conductrice (via la contrôle des paramètres de déposition d'or sur le PDMS) et recouverte d'un système multicouche aux propriétés, notamment de conduction, contrôlables via la puissance de la méthode de dépôt couche-par-couche sur une base métallique idoine. Notons également que quelques articles seulement étudient la pulvérisation cathodique d'or sur le PDMS^{17,171,210}, deux autres l'utilisent sans la détailler^{211,212}, mais qu'aucune étude n'a été réalisée sur le lien entre les morphologies obtenues et la conduction, contrairement à ce que l'on peut trouver pour des dépôts d'or sur le PDMS réalisés avec d'autres techniques.

b. Principe de la technique de dépôt²¹³

Dans l'appareil utilisé (Figure 93), l'échantillon à recouvrir est introduit dans une enceinte dans laquelle est ensuite fait le vide, à l'aide d'une pompe à palettes. Puis, cette enceinte est remplie d'argon à faible pression. À l'aide d'un générateur haute-tension, on applique alors une forte différence de potentiel entre une cathode, formée du métal à pulvériser (ici l'or), et une anode, sur laquelle est posé l'échantillon à recouvrir de métal. La décharge électrique qui se produit permet l'ionisation d'atomes d'argon en cations argon I Ar^+ et en électrons : le mélange d'atomes, de cations et d'électrons obtenu est un plasma d'argon.

Sous l'effet de la force de Lorentz due à l'existence d'un champ électrique dirigé de l'anode vers la cathode, les électrons issus de l'ionisation de l'argon sont accélérés vers l'anode. Lors de leurs parcours, ils entrent en collision avec les atomes d'argon du plasma : ceci provoque de nouvelles ionisations et finalement l'entretien du plasma.

Toujours sous l'effet de la force de Lorentz, les cations Ar^+ du plasma sont quant à eux accélérés vers la cathode. Le choc inélastique sur la cible en or de ces cations, porteurs d'une importante énergie cinétique, permet l'éjection principalement d'atomes d'or superficiels depuis cette cible. Ces atomes d'or sont projetés dans toute l'enceinte et donc en particulier sur l'échantillon à recouvrir. Une mince couche d'or est ainsi petit à petit construite sur l'échantillon. La collision des ions Ar^+ sur la cible en or permet également de libérer des électrons secondaires qui, accélérés, viennent eux-aussi entretenir le plasma.

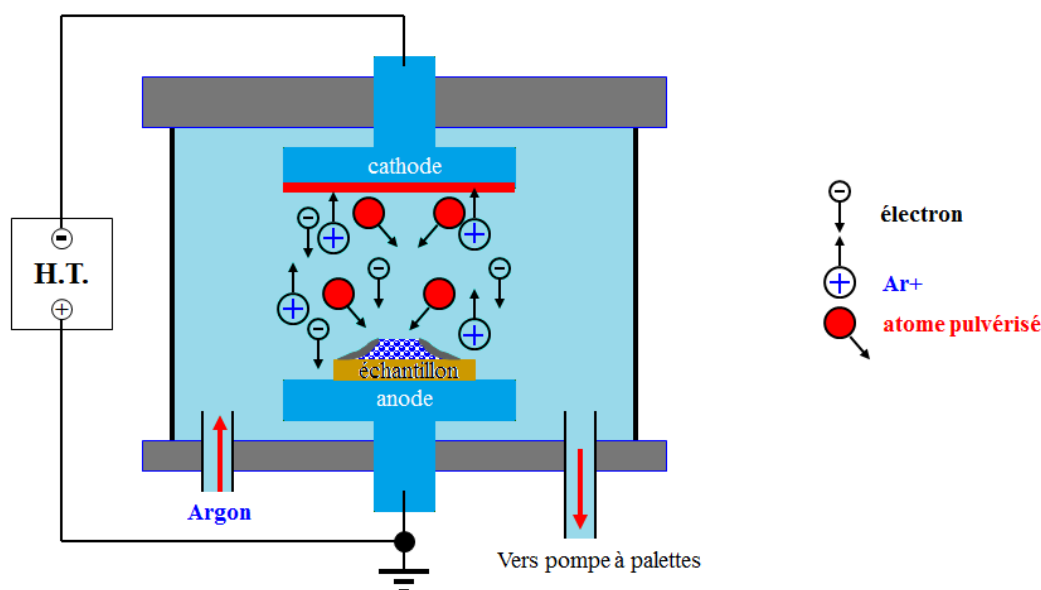


Figure 93. Pulvérisation cathodique : schéma de principe.²¹³

Il est à noter que d'après ce qui vient d'être décrit, le jet d'atomes d'or obtenu en pulvérisation cathodique n'est pas du tout directionnel. L'échantillon est ainsi recouvert de façon uniforme, sans présenter de phénomène « d'ombrage » au niveau d'éventuelles anfractuosités du substrat (ombrage qui est, par contre, obtenu par les méthodes d'évaporation thermique).

c. Matériels, méthodes et caractérisations

c.1. Matériels

Films de PDMS

Les films de PDMS sont les mêmes que ceux décrits plus haut (cf. III.B.1.c.1).

Laque d'argent

La laque d'argent G3790 a été achetée chez Agar Scientific Ltd. (Stansted, Royaume-Uni).

c.2. Méthodes

Dispositif d'élongation uniaxiale contrôlée

Un dispositif d'élongation uniaxiale motorisé, analogue à celui décrit en III.B.2.c, a été fabriqué pour garantir la reproductibilité de l'élongation uniaxiale de l'élastomère. En effet, il a été montré que l'historique d'élongation d'un élastomère chargé a une influence sur ses propriétés mécaniques. En particulier, pour les élastomères chargés, une diminution progressive de la contrainte lors des premiers cycles d'élongation est observée, puis, lors des cycles suivants, les propriétés mécaniques du matériau se trouvent stabilisées. C'est l'un des effets du phénomène appelé « adoucissement cyclique » (*stress-softening phenomenon*) ou « effet Mullins ».²¹⁴ Une autre conséquence de ce phénomène est l'apparition d'une déformation résiduelle dans le matériau, après que la contrainte a été relâchée.²¹⁴ Dans le cas d'un PDMS chargé en silice (les charges étant ajoutées au polymère pour en assurer sa tenue mécanique), une des explications avancées pour expliquer l'effet Mullins est que les interactions entre le PDMS et les charges de silice sont modifiées sous l'effet des deux

premiers cycles d'élongation uniaxiale.²¹⁵ L'importance des charges de silice dans le phénomène a été mise en évidence en AFM.²¹⁶ Autrement dit, d'un point de vue expérimental, toute élongation d'un PDMS chargé doit être parfaitement contrôlée afin d'assurer la reproductibilité des résultats, ce qui justifie l'utilisation d'un dispositif dédié.

Ce dispositif d'élongation uniaxiale est constitué de deux mors plats, en inox conducteur électrique pour leur partie supérieure et en PCV isolant pour leur partie inférieure, entre lesquels est inséré l'échantillon d'élastomère et dont le serrage est contrôlé par quatre vis conductrices, également en inox (Figure 94). L'écartement entre les mors est contrôlé via la rotation motorisée d'une tige filetée en inox. La vitesse d'écartement des mors – et donc la vitesse d'élongation uniaxiale de l'élastomère – est directement contrôlée par le voltage de l'alimentation stabilisée (AL 841B fournie par elc, Annecy, France) alimentant le moteur pas à pas (Radiospare). Ce dispositif permet d'atteindre une vitesse d'élongation du PDMS de 2 mm/min au maximum. C'est cette vitesse qui a été choisie dans toutes les expériences.

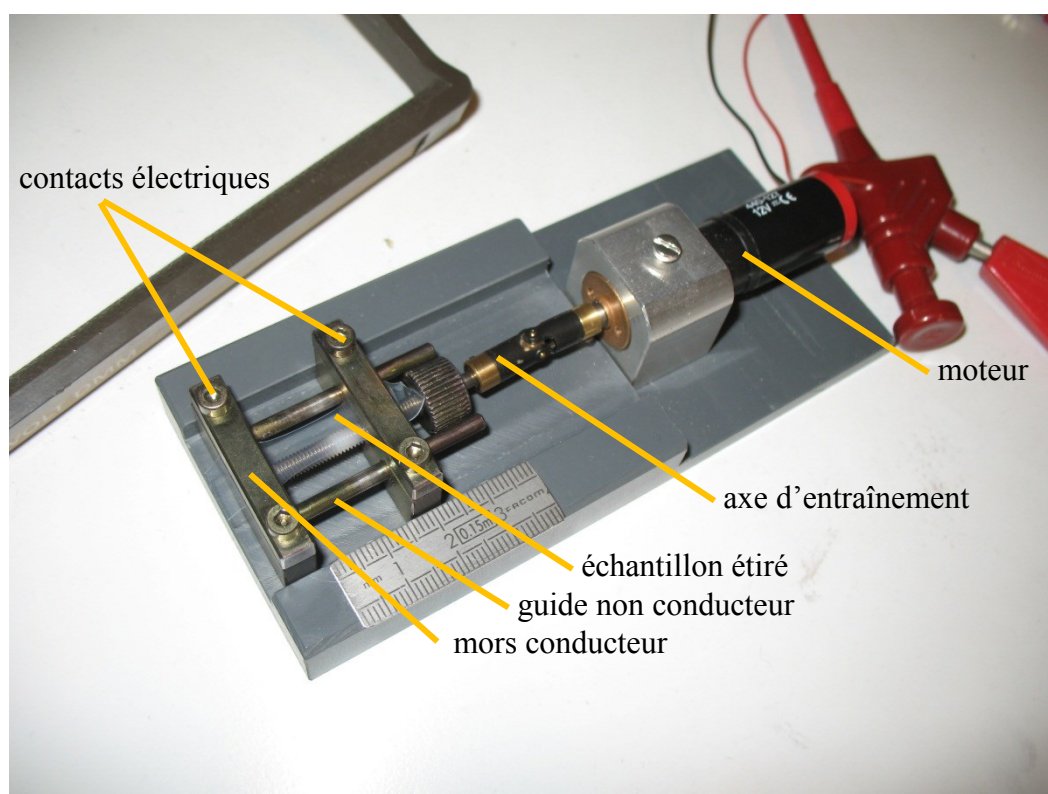


Figure 94. Dispositif d'élongation uniaxiale contrôlée par un moteur.

Pulvérisation cathodique d'or

L'appareil de pulvérisation cathodique utilisé est le Hummer Jr (Technics, Alexandria, USA) (Figure 95). Dans cet appareil, les paramètres de pulvérisation contrôlables par l'expérimentateur sont la distance entre la cathode et la surface de l'échantillon à traiter, la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, l'intensité du courant de décharge circulant entre ces électrodes (via le réglage du débit d'entrée de l'argon dans l'enceinte de pulvérisation) et, enfin, la durée du traitement. La pression en argon durant l'expérience dépend de la pompe à vide utilisée et était dans notre cas inférieure à 100 mtorr.

Dans toutes les expériences, la distance entre les électrodes a été fixée à $3,4 \pm 0,2$ cm, les autres paramètres ayant été modifiés en fonction des besoins. Il faut noter que les réglages de la différence de potentiel et de l'intensité de la décharge nécessitent un peu de temps avant le déclenchement du comptage de la durée de traitement. Ceci introduit une incertitude non

négligeable d'environ 10 s sur la durée réelle pendant laquelle l'échantillon est traité par pulvérisation cathodique, puisque lors des réglages, la pulvérisation a en réalité déjà démarré.



Figure 95. Pulvérisateur cathodique Hummer Jr.

Pulvérisation cathodique d'or sous élongation uniaxiale

Le dispositif d'élongation uniaxiale contrôlé en tant que tel est amovible et petit ($3,5 \text{ cm} \times 3,5 \text{ cm}$) (Figure 94). Ceci permet de traiter dans l'enceinte de pulvérisation cathodique un échantillon maintenu sous élongation à l'aide de ce dispositif.

Laquage à l'argent

Afin de permettre les mesures de résistance d'échantillons maintenus sous élongation uniaxiale dans le dispositif d'élongation de la Figure 95, un laquage préalable à l'argent s'est avéré nécessaire. Pour ce faire, la laque d'argent a été ajoutée de part et d'autre de l'échantillon, à chaque fois tout le long de sa ligne de contact intérieure avec un mors (Figure 96).

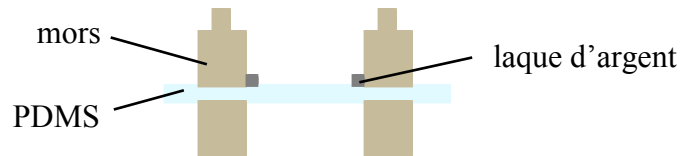


Figure 96. Laquage à l'argent pour assurer le contact électrique PDMS-mors.

Dispositif d'élongation uniaxiale contrôlé adapté à l'imagerie AFM FastScan

Un dispositif d'élongation uniaxiale conçu sur le même principe que celui présenté plus haut a été fabriqué avec des dimensions adaptées à l'AFM FastScan (Figure 97). Ce dispositif permet l'élongation uniaxiale motorisée d'un échantillon sur la platine de l'AFM. Il intègre une plateforme arrière à l'échantillon offrant le support nécessaire à la mesure. De plus, il offre la possibilité supplémentaire de réaliser des mesures de résistance à l'aide d'une méthode à deux pointes (au bout des cordons rouges soudés aux mors conducteurs et visibles sur la Figure 97) en même temps que l'échantillon est balayé par la pointe de l'AFM. Ce dispositif permet d'atteindre une vitesse d'élongation du PDMS de 2 mm/min au maximum. C'est cette vitesse qui a été choisie dans toutes les expériences.

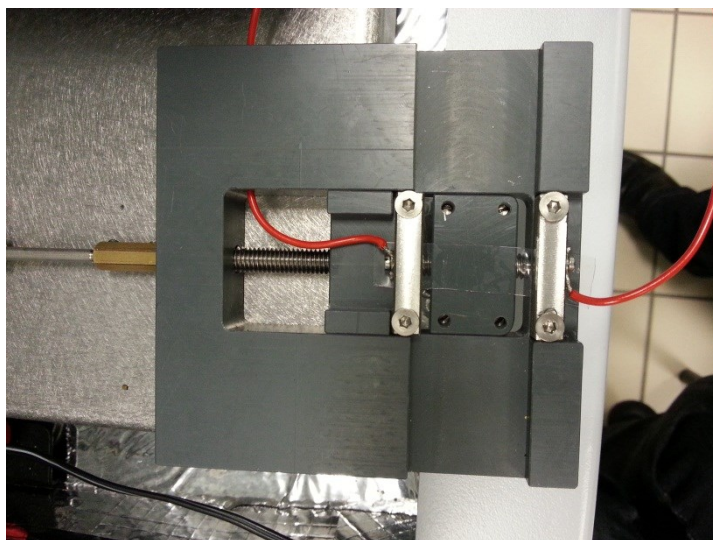


Figure 97. Dispositif d'élongation contrôlée adapté à l'imagerie AFM FastScan

c.3. Caractérisations

Mesure de résistance sous élongation uniaxiale : méthode à deux pointes

La résistance d'un échantillon sous élongation uniaxiale a été mesurée entre deux contacts à l'aide du multimètre ; les positions des contacts sont indiquées sur la [Figure 94](#) ou situées aux bouts des cordons rouges de la [Figure 97](#). La résistance mesurée est, par conséquent, composée de la résistance de l'échantillon en série avec les deux résistances de contact échantillon-laque d'argent-mors et avec les portions de conducteurs (mors-vis-pointe de mesure ou mors-soudure-cordons) incluses dans le circuit de mesure. Lors de l'élongation, on suppose que seule la résistance de l'échantillon varie. Il faut noter que sans laquage à l'argent, la mesure de résistance est impossible, à cause d'une absence de contact électrique entre l'échantillon et les mors conducteurs. Il a également été vérifié qu'il était préférable de réaliser les mesures de résistance sur un échantillon n'ayant pas été sorti du dispositif d'élongation après la pulvérisation cathodique d'or, des problèmes de contact électrique pouvant sinon se poser, même avec un laquage à l'argent subséquent.

Un multimètre Keithley 197 (Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA) a été utilisé pour ces mesures de résistance.

Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage ont été acquises avec le microscope Tabletop Microscope TM 1000 (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japon) fonctionnant sous une tension de 15 kV.

Microscopie à force atomique « classique »

Le microscope Multimode AFM-1 et son contrôleur Nanoscope IV (Digital Instruments, Santa Barbara, USA) a été utilisé.

Microscopie à force atomique « FastScan »

Les mesures sous élongation uniaxiale ont été réalisées sur le Dimension 4000 Fast Scan (Bruker Nano Surfaces Division, Santa Barbara, USA).

Microscopie AFM « FastScan »

Les mesures de conductivité sous élongation uniaxiale ont été réalisées sur le Dimension Fast Scan (Bruker Nano Surfaces Division, Santa Barbara, USA).

d. PDMS non traité de référence

Pour pouvoir interpréter les images MEB et AFM de nos traitements du PDMS par pulvérisation cathodique, le PDMS non traité de référence a tout d'abord été caractérisé à l'aide de ces techniques.

Les images MEB à trois échelles différentes : 100, 50 et 20 μm d'un échantillon de PDMS non traité, non étiré sont données sur la [Figure 98](#).

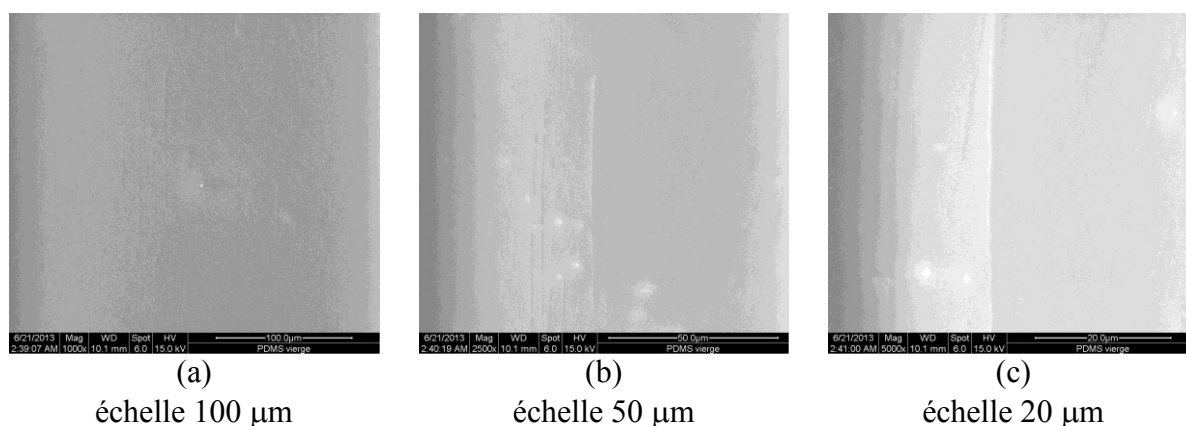


Figure 98. Images MEB d'un film de PDMS non traité, non étiré : (a) échelle 100 μm ; (b) échelle 50 μm ; (c) échelle 20 μm .

La surface du PDMS est creusée de nets sillons verticaux, parallèles, nettement visibles à l'échelle 50 μm et à l'échelle 20 μm . Entre ceux-ci, des sillons plus légers, de direction moyenne identique à celles des sillons plus forts, sont observables. Ces sillons proviennent du processus d'élaboration des plaques de PDMS par leur fabricant. Ils pourraient être issus de l'impression, en négatif, de stries de laminage du film de PET, déposé sur le PDMS à des fins de protection. Des images de l'échantillon, étiré entre 0 et 100 % selon la verticale, ont également été réalisées sur le PDMS non traité de référence mais elles n'apportent pas d'information supplémentaire et ne sont pas reproduites ici.

Les images AFM en mode *peak force tapping* du PDMS non traité, étiré à 0, 50 et 80 % selon la direction indiquée par la flèche, sont données sur la [Figure 99](#), la [Figure 100](#) et de la [Figure 101](#) à la [Figure 103](#), respectivement pour une surface de 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ et de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

À l'échelle 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, les sillons parallèles creusant la surface du PDMS non étiré sont là encore observables ([Figure 99](#) a et b). Entre deux de ces sillons, des sillons moins profonds et irrégulièrement répartis sont également visibles. La rugosité quadratique vaut 29 nm à cette échelle (pour l'ensemble de l'image, sillons compris). Lorsque le PDMS est étiré ([Figure 99](#) d à f), on n'observe rien de particulier.

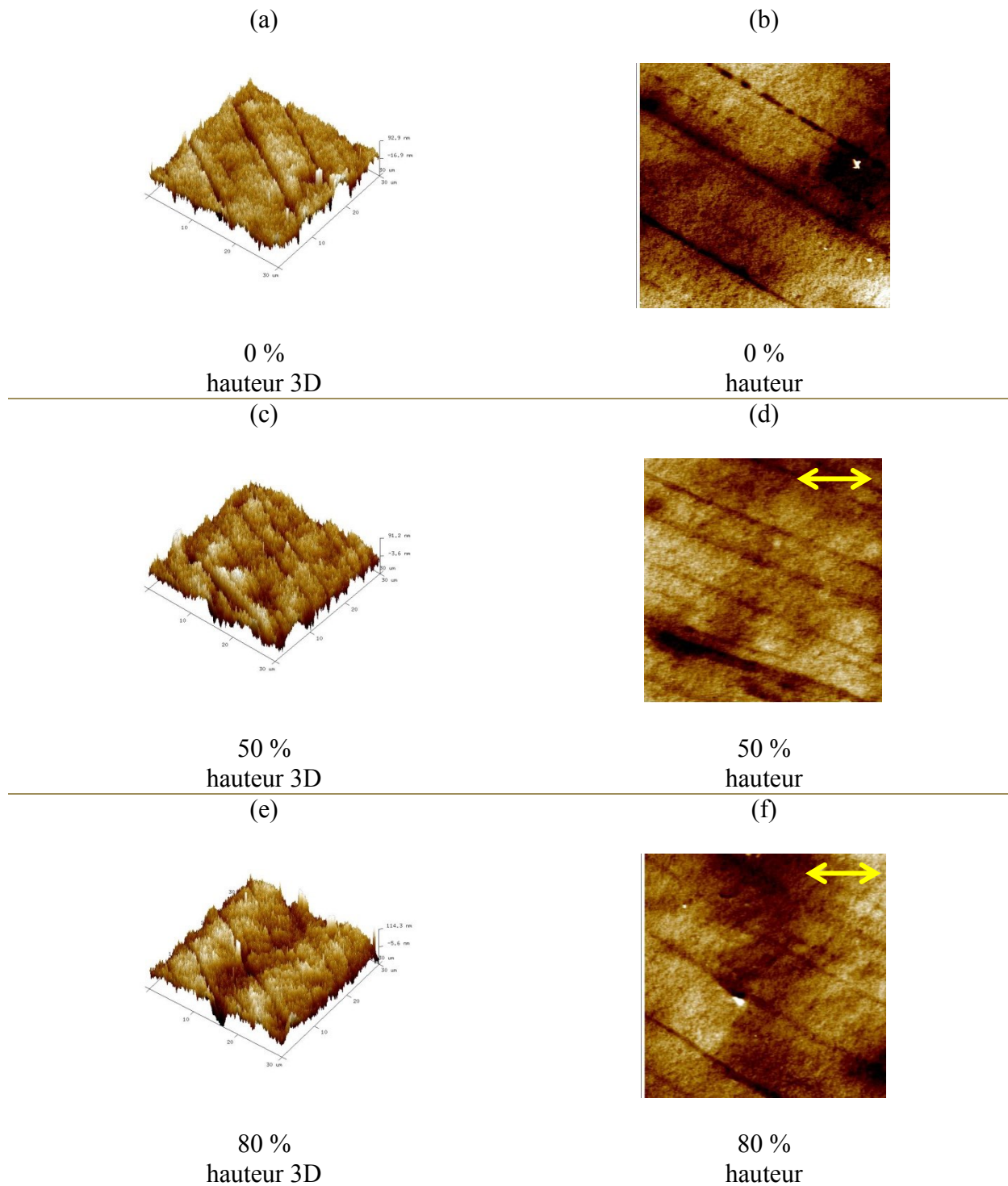


Figure 99. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité d'une surface de $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale :

étirement 0 % : (a) hauteur 3D, (b) hauteur ;
 étirement 50 % : (c) hauteur 3D, (d) hauteur ;
 étirement 80 % : (e) hauteur 3D, (f) hauteur ;
 La flèche indique la direction de l'étirement.

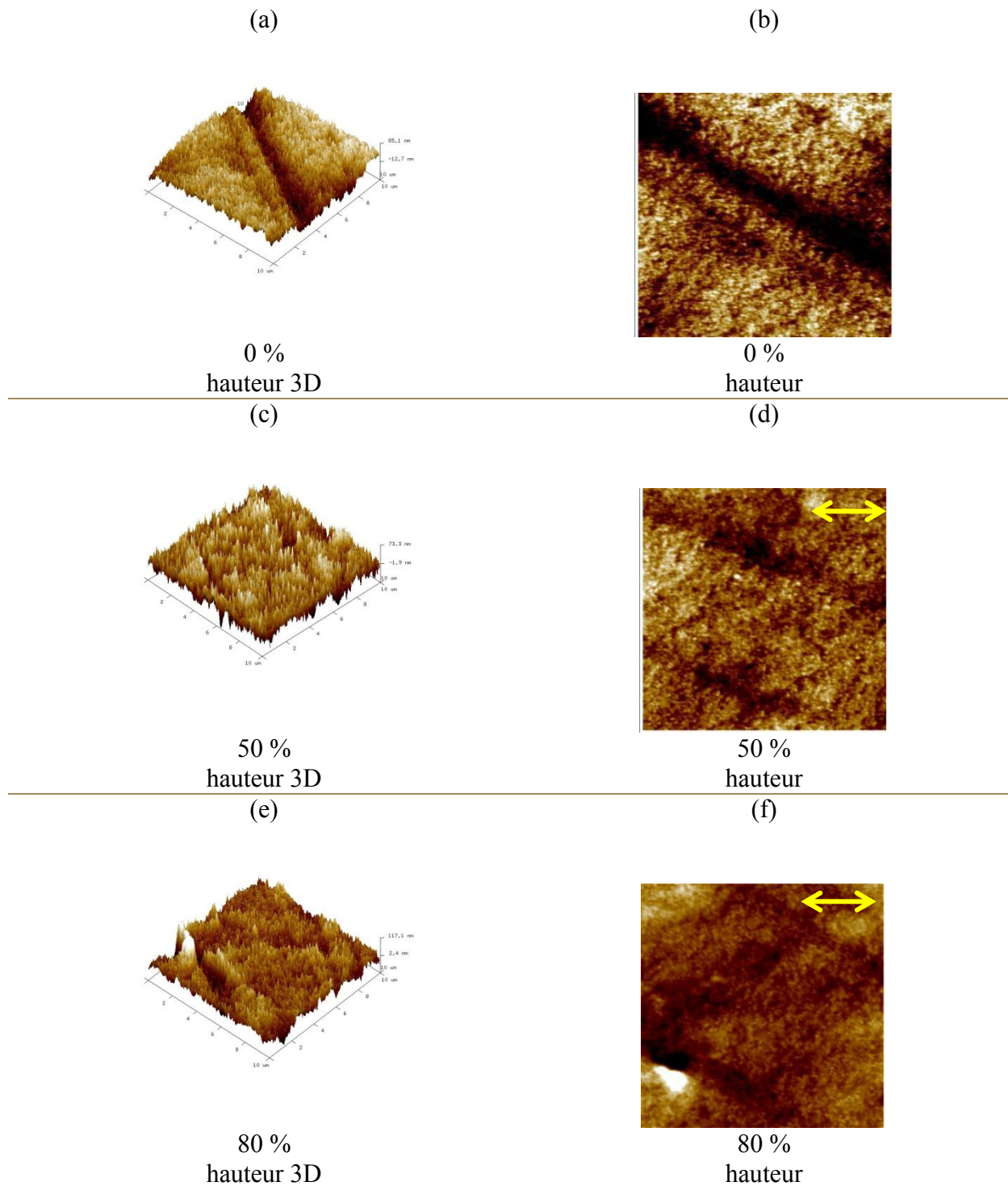


Figure 100. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité d'une surface de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale :

étirement 0 % : (a) hauteur 3D, (b) hauteur ;
 étirement 50 % : (c) hauteur 3D, (d) hauteur ;
 étirement 80 % : (e) hauteur 3D, (f) hauteur ;
 La flèche indique la direction de l'étirement.

À l'échelle $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, les sillons présents à la surface du PDMS, étiré ou non, restent visibles (Figure 100), même si, en fonction de la zone imagée, il peut être possible d'éviter les sillons profonds. La rugosité quadratique vaut $17\ \text{nm}$ à cette échelle. De plus, à cette échelle, une morphologie « granuleuse » du matériau devient clairement visible. Cet aspect « granuleux » est à attribuer aux charges de silice présentes dans le PDMS sous forme d'agrégats.^{186,216}

Ces agrégats sont encore plus clairement visibles à l'échelle $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (Figure 101, Figure 102 et Figure 103). En image hauteur (Figure 101 a) apparaissent des zones claires : elles sont traditionnellement attribuées aux agrégats de silice.^{186,216} En effet, les charges de silice, plus dures que le polymère, empêchent davantage la pénétration de la pointe : elles apparaissent donc à une hauteur relative plus grande par rapport aux zones de polymère et ce, d'autant plus que le *tapping* est fort (ie en mode *hard tapping*). Ainsi, les images hauteur ne doivent pas être interprétées comme décrivant uniquement l'évolution de l'altitude de la surface du film de PDMS mais plutôt comme une combinaison de ses propriétés topographiques et mécaniques. Cet effet a été précédemment décrit pour expliquer l'élévation anormale de zones plus dures lorsque les images sont acquises en *hard tapping*.²¹⁷⁻²¹⁹

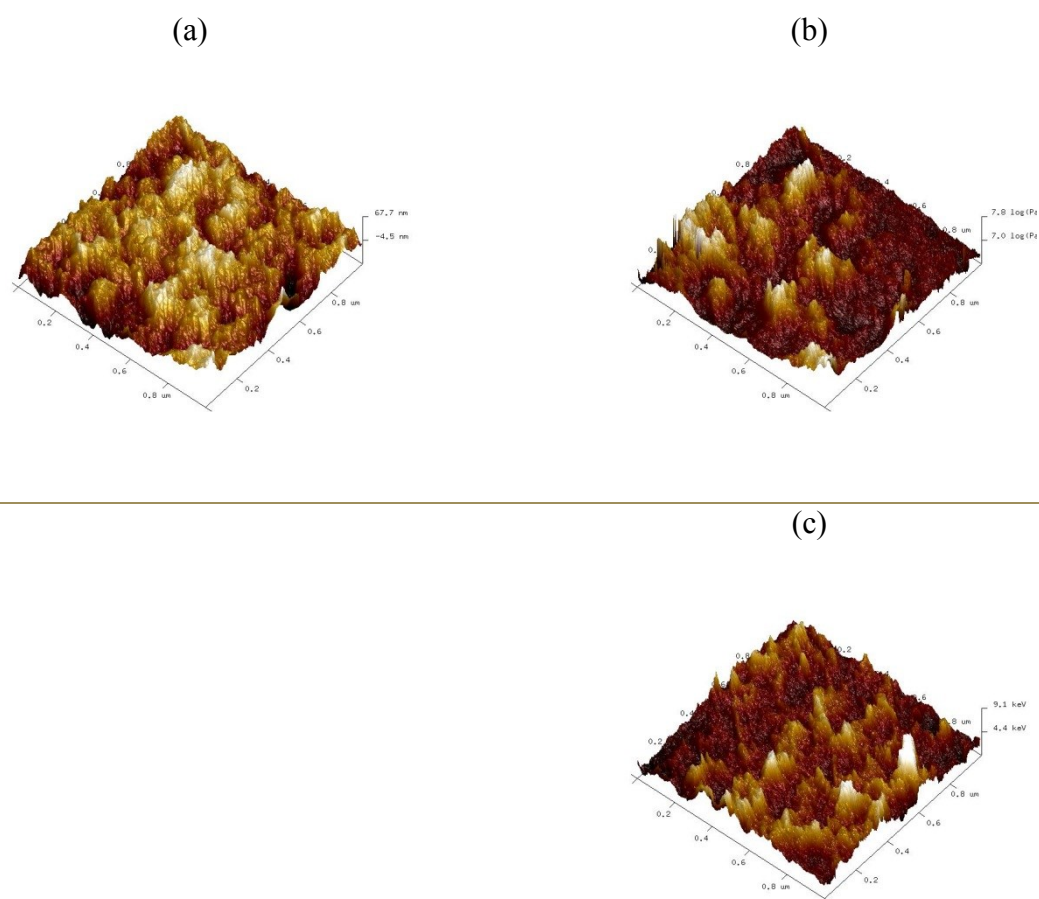


Figure 101. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité, pour un étirement de 0 %, d'une surface de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ sous elongation uniaxiale :
(a) hauteur 3D ; (b) log module DMT 3D ; (c) dissipation.

L'interprétation de la présence d'agrégats de charges de silice dans les zones claires des images hauteur peut être consolidée grâce à la puissance de l'imagerie en mode *peak force tapping*. Dans l'image en module ([Figure 101 b](#)), les zones de fort module apparaissent en clair : elles correspondent aux agrégats de silice, plus durs que les zones de polymère. Dans l'image en dissipation ([Figure 101 c](#)), des zones de forte dissipation d'énergie apparaissent en clair : elles correspondent aux zones de polymère, plus visqueuses que les agrégats de silice. On observe tout d'abord que les contrastes des images en module et en dissipation sont opposés, ce qui est cohérent avec l'interprétation qui vient d'en être faite. Mais de plus, on observe que les zones claires en image hauteur sont, à peu de chose près, les mêmes que celles en image de module – et donc opposées à celles claires en image en dissipation. Ceci confirme l'interprétation des zones claires données pour les images hauteur, à savoir qu'elles correspondent aux agrégats de silice et montre que les images hauteur contiennent effectivement une information couplée entre la topographie et les propriétés mécaniques. Par conséquent, il convient d'être prudent sur la signification réelle de ce que l'on appelle alors rugosité et qui, à cette échelle de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, vaut 17 nm (rugosité quadratique). Comme cette dernière est calculée à partir des images hauteur, elle aussi contient de l'information mécanique. La dimension des agrégats de silice, aux formes irrégulières, mesurée à l'aide de l'image en dissipation, varie entre 100 et 250 nm pour la plus grande dimension. Ceci est en accord avec les valeurs mesurées en AFM mode *tapping* de 100 à 300 nm déjà décrites pour cet élastomère.^{186,216}

À cette échelle de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, l'évolution avec l'élongation uniaxiale est donnée sur la [Figure 102](#) pour un étirement de 50 % et sur la [Figure 103](#) pour un étirement de 80 %. Sans repérage précis d'une zone particulière au cours de l'étirement, on n'observe pas d'évolution particulière de la surface du PDMS. Des études ont par ailleurs montré que la transmission de l'élongation dans ce type de PDMS chargé s'effectuait de façon non uniforme, à cause de la présence des charges.²¹⁶

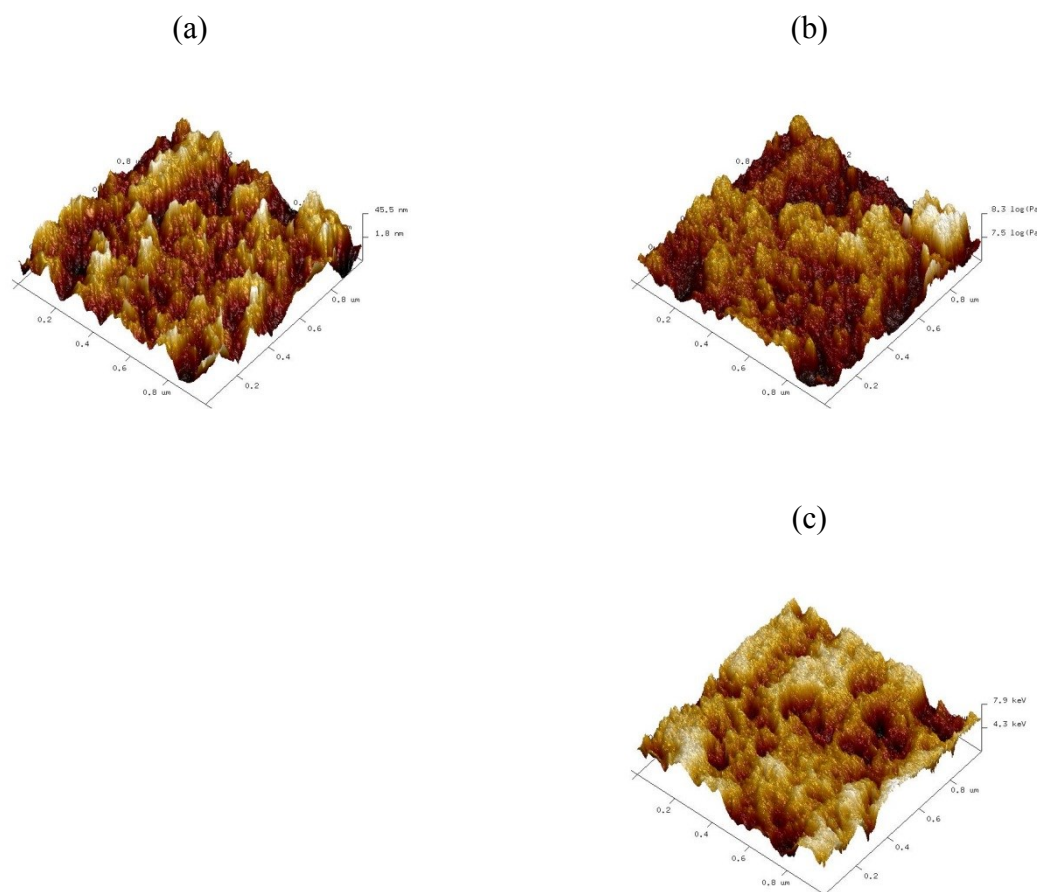


Figure 102. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité, pour un étirement de 50 %, d'une surface de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale :
(a) hauteur 3D ; (b) log module DMT 3D ; (c) dissipation.

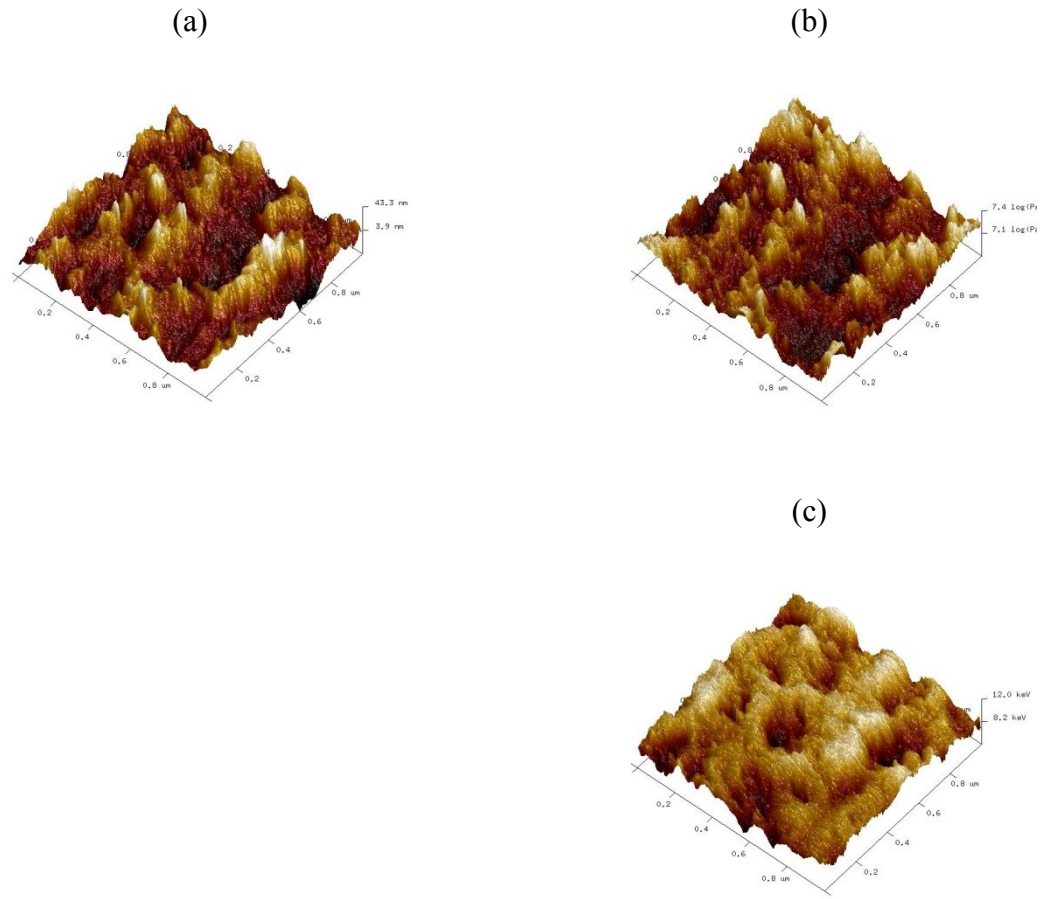


Figure 103. Images AFM en mode peak force tapping dans l'air du PDMS non traité, pour un étirement de 80 %, d'une surface de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ sous élongation uniaxiale :
(a) hauteur 3D ; (b) log module DMT 3D ; (c) dissipation.

Les images AFM en mode *tapping* du PDMS non traité et non étiré sont données sur la [Figure 104](#).

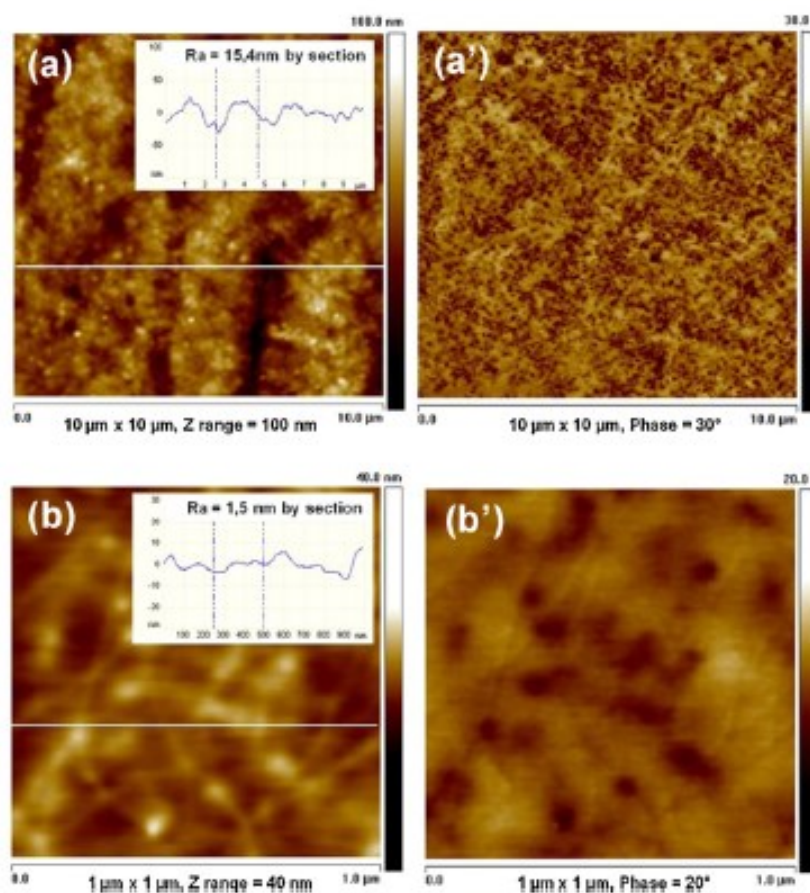


Figure 104. Images AFM en mode tapping dans l'air du PDMS non traité, non étiré: 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$; (b) 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$; (a) et (b) : hauteur ; (a') et (b') : phase. D'après ¹⁸⁶.

e. Obtention d'un élastomère conducteur : preuve de principe

Les premiers traitements du PDMS par pulvérisation cathodique d'or ont été réalisés dans le but, d'une part, de vérifier si de l'or était effectivement déposé sur le PDMS par pulvérisation cathodique et avec quel type de morphologie de dépôt, et, d'autre part, d'étudier la conduction sous élongation d'un tel système. Les résultats les plus significatifs sont détaillés ci-dessous.

e.1. Mise en évidence du dépôt d'or

Un échantillon de PDMS, non étiré, a été traité par pulvérisation cathodique d'or pendant 180 s, sous 6 kV et avec une intensité de décharge de 10 mA ; cet échantillon est noté AP-0%-180a (AP : Au PDMS ; 0% : étirement lors de la pulvérisation cathodique ; 180 : durée de pulvérisation en s ; a : rang pour des échantillons du même type). Les images AFM en mode *tapping*, sans étirement, de l'échantillon sont données sur la [Figure 105](#) d'une surface 0,5 $\mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$, 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ et 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

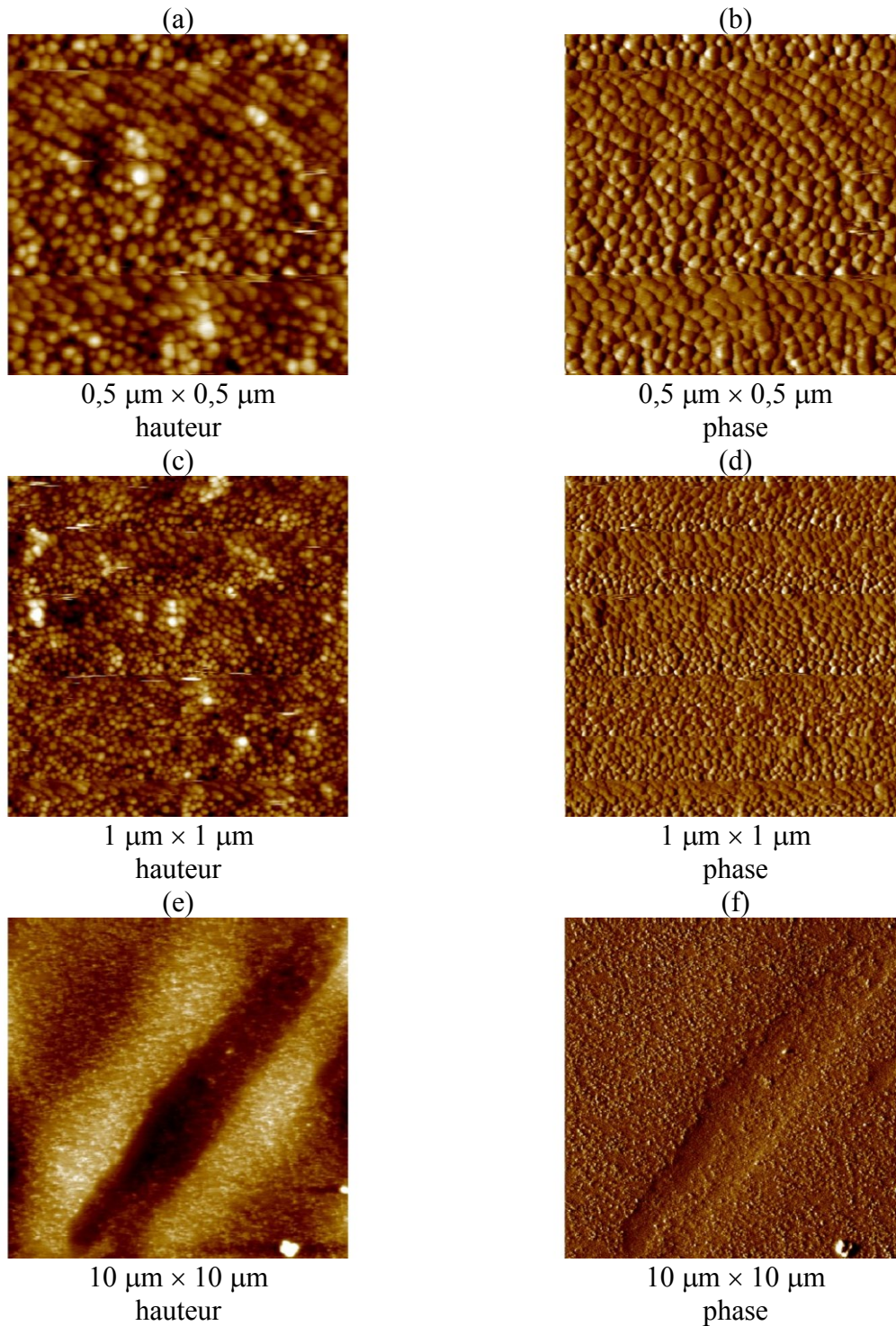


Figure 105. Image AFM en mode tapping, sans étirement, de l'échantillon AP-0%-180a de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or :

0,5 $\mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$: (a) : hauteur ; (b) phase ;

1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$: (c) : hauteur ; (d) phase ;

10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$: (e) : hauteur ; (f) phase.

On observe que la surface de PDMS ne présente plus du tout la même morphologie que celle du PDMS non traité : l'ensemble de la surface du PDMS traité par pulvérisation cathodique

est totalement recouverte par des particules sphériques. Ces particules correspondent à des agrégats d'or d'environ 20 nm de diamètre qui se sont rejoints. Dans l'étude de Feng et collaborateurs¹⁷¹, il a été montré que le dépôt d'or débutait par la formation d'îlots isolés d'or qui, avec l'augmentation de la durée de pulvérisation, finissaient par se toucher, le film qui croît alors recouvre l'entière surface du PDMS. Les îlots d'or initiaux se forment vraisemblablement d'une part par implantation, d'autre part grâce à la formation de macroradicaux de surface sur le PDMS, dus au bombardement par les espèces chargées et accélérées, qui vont se recombinaisonner et conduire à une sur-réticulation superficielle. Les vagues qui apparaissent sur la surface de l'échantillon (images e et f) pourraient correspondre à un sillon originalement présent sur le PDMS, comblé par le dépôt d'or, ou à un phénomène de gauchissement périodique (*buckling*). Une étude MEB à plus grande échelle (cf. ci-dessous) a permis de trancher en faveur du gauchissement périodique. Sur la surface de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, la rugosité quadratique vaut 6,6 nm ; elle vaut 2,3 nm sur une surface de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Une étude au microscope électronique à balayage et à plus grande échelle d'un échantillon analogue, noté AP-0%-180b, est donnée sur la [Figure 106](#).

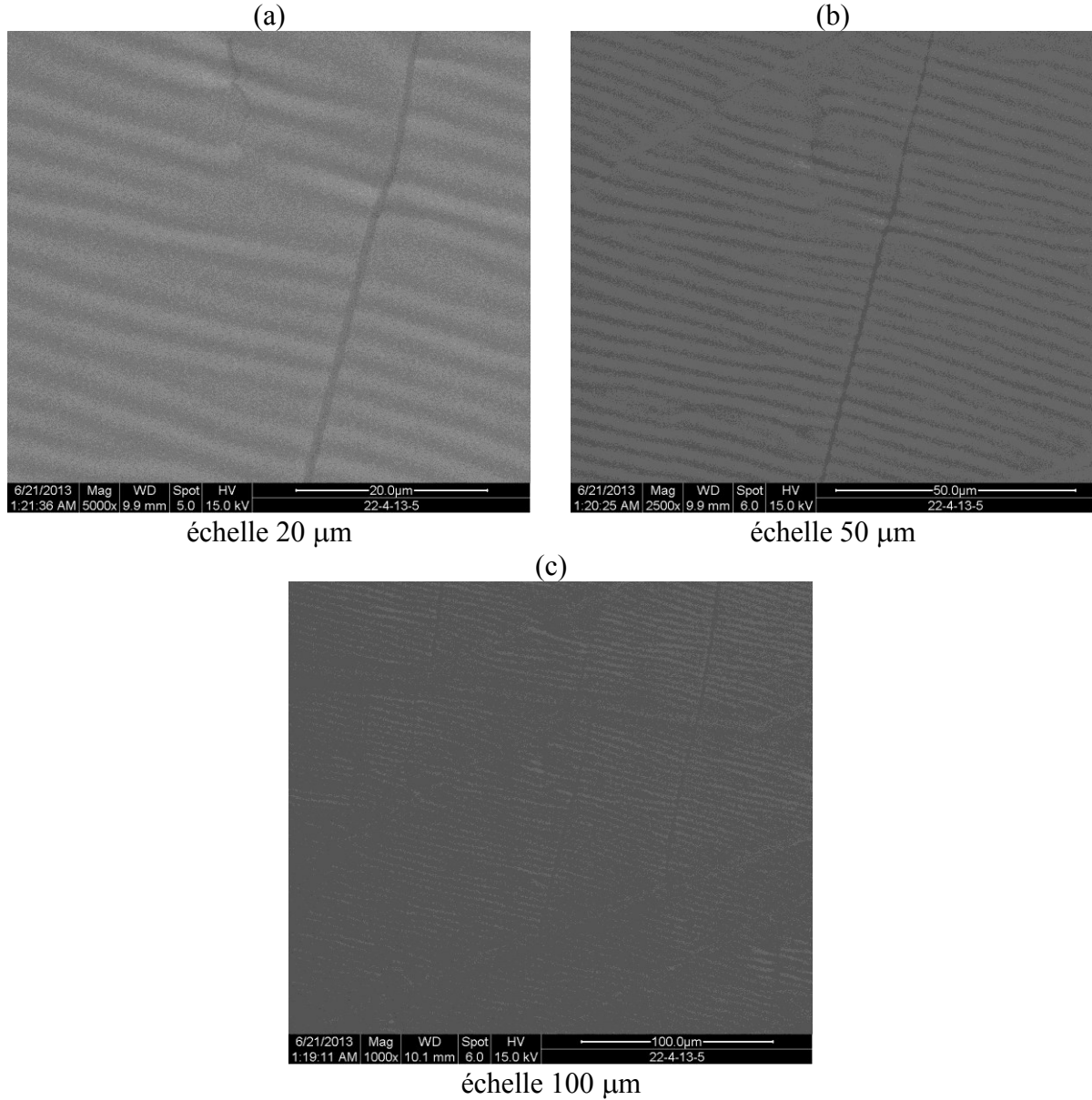


Figure 106. Images MEB, sans étirement, de l'échantillon AP-0%-180b de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or. L'échelle vaut : (a) 20 μm ; (b) 50 μm ; (c) 100 μm .

Ces images présentent des zones dans lesquelles des variations de contraste dessinent des vagues à peu près parallèles, vagues absentes des clichés du PDMS vierge. Ces vagues témoignent de la présence, sur le substrat de PDMS, du film d'or et correspondent au gauchissement périodique de la structure (*buckling*) dû à la libération de contraintes lors du refroidissement de l'échantillon après la pulvérisation cathodique.¹⁷ En effet, lors de la pulvérisation, le film de PDMS traité s'échauffe et se dilate. Lorsque la pulvérisation est terminée, l'échantillon se refroidit. Comme pour le PDMS et l'or, et les coefficients d'expansion thermique ($\alpha_{PDMS} \approx 2.10^{-4} K^{-1}$ ¹⁷, $\alpha_{Au} \approx 1,42.10^{-6} K^{-1}$ ⁹²), et les modules d'Young diffèrent ($E_{PDMS} = 4,5 MPa$ ¹⁷⁹, $E_{Au} = 82 GPa$ ¹⁷), la relaxation du matériau s'effectue avec la formation de vagues de gauchissement. Celles qui sont visibles à l'échelle 20 μm possèdent une longueur d'onde d'environ 4 μm .

Perpendiculairement aux vagues de gauchissement périodique apparaissent de très fines lignes sombres, fortement contrastées. Au vu de leur couleur et de leur orientation, elles correspondent à des fissures dans la couche d'or. La question de savoir si le fond de ces fissures met à nu, ou non, le PDMS, sera traitée dans la partie suivante, grâce à l'imagerie en AFM.

Notons qu'à l'échelle 100 μm , de larges bandes claires, parfois parfaitement parallèles aux petites vagues de gauchissement périodique décrites plus haut, sont visibles. Elles correspondent vraisemblablement à des vagues de gauchissement périodique de génération plus élevée et donc de longueur d'onde plus importante.²²⁰ Leur défaut de parallélisme semble important à cette échelle mais le serait sans doute moins à une échelle plus élevée.

e.2. Élongation uniaxiale

L'influence d'une élongation uniaxiale sur la morphologie de surface du PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or a été étudiée à l'AFM et au MEB.

Un échantillon de PDMS, noté AP-100%-60, a été traité pendant 60 s par pulvérisation cathodique, sous 6 kV et avec une intensité de décharge de 10 mA, sous un étirement de 100 % puis relâché à un étirement de 0 %. Les images AFM en mode *peak force tapping* de cet échantillon, maintenu sous un étirement de 100 %, sont données sur la [Figure 107](#) ; elles permettent l'identification des matériaux présents dans les différentes zones observables à la surface de l'échantillon.

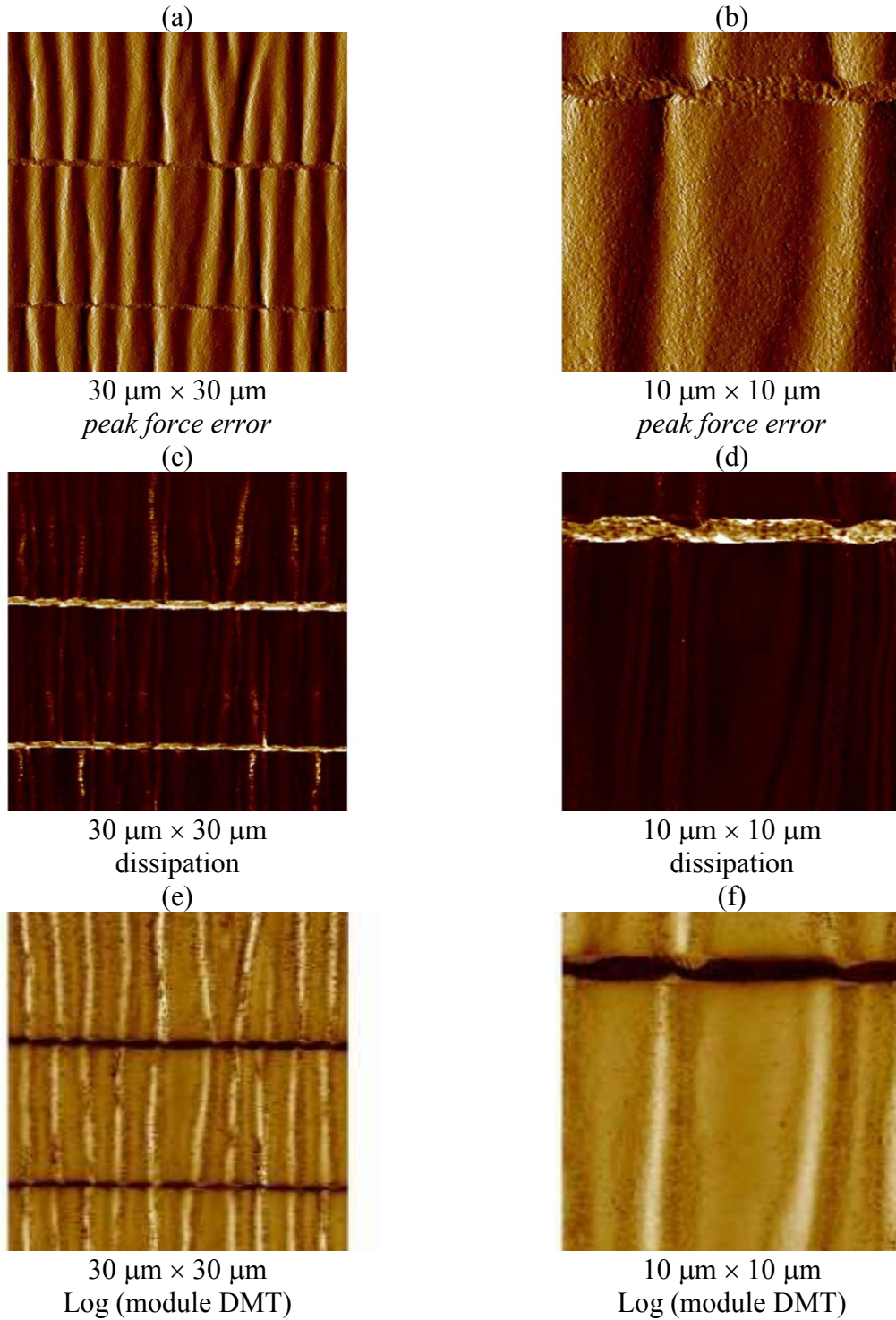


Figure 107. Image AFM en mode peak force tapping de l'échantillon AP-100%-60 de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or et maintenu sous étirement de 100 % : 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$: (a) : peak force error ; (c) dissipation ; (e) log(modulus DMT) ; 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$: (b) : peak force error ; (d) dissipation ; (f) log(modulus DMT).

Sur les images 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, les vagues dues au gauchissement périodique, sont bien visibles. On repère également les fissures, qui leur sont perpendiculaires. La dissipation est importante à l'intérieur de ces fissures et, a contrario, le module d'élasticité à cet endroit est

faible. Autrement dit, le fond des fissures contient beaucoup de PDMS, peu rigide et de composante visqueuse importante, alors que les vagues de gauchissement périodique sont totalement recouvertes d'or, bien plus rigide et de composante visqueuse bien moindre. Ceci confirme l'interprétation des contrastes MEB donnée plus haut (cf. III.C.1.e.1). De plus, au sommet des vagues de gauchissement périodique, le PDMS semble un peu émerger (contraste plus fort en dissipation et plus faible en module), indiquant à cet endroit une structure d'or plus clairsemée à cause de la contrainte importante, qui dilue le dépôt d'or. L'interprétation peut être affinée en zoomant sur l'intérieur d'une craquelure ([Figure 108](#)).

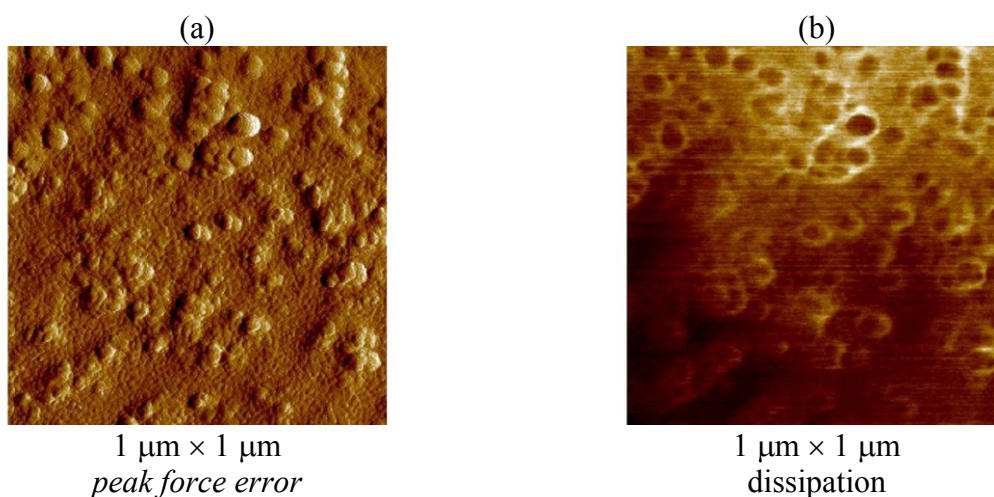


Figure 108. Image AFM en mode peak force tapping de l'échantillon AP-100%-60 de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or et maintenu sous étirement de 100 % à l'échelle 1 μm \times 1 μm en zoomant à l'intérieur d'une craquelure : (a) image peak force error ; (b) image dissipation.

L'image en dissipation montre une surface contrastée : elle est en réalité parsemée d'objets dont le contour est à peu près circulaire et qui dissipent très peu l'énergie. Il s'agit des agrégats d'or. La dissipation a principalement lieu à leur périphérie immédiate et, plus légèrement, entre ces agrégats. Autrement dit, l'image montre que le fond des fissures laisse apparaître des agrégats d'or non tous jointifs vraisemblablement plus ou moins incrustés dans le PDMS. Comme cette zone dissipe globalement bien plus que les zones hors fissures aux alentours, le PDMS est soit également présent au fond des fissures, soit tout proche, sous une couche ultrafine d'agrégats d'or.

L'étude sous elongation uniaxiale, au microscope électronique à balayage, de l'échantillon de PDMS AP-0%-180b, déjà étudié non étiré à la partie précédente, est donnée sur la [Figure 109](#) et la [Figure 110](#), respectivement à l'échelle 100 et 20 μm .

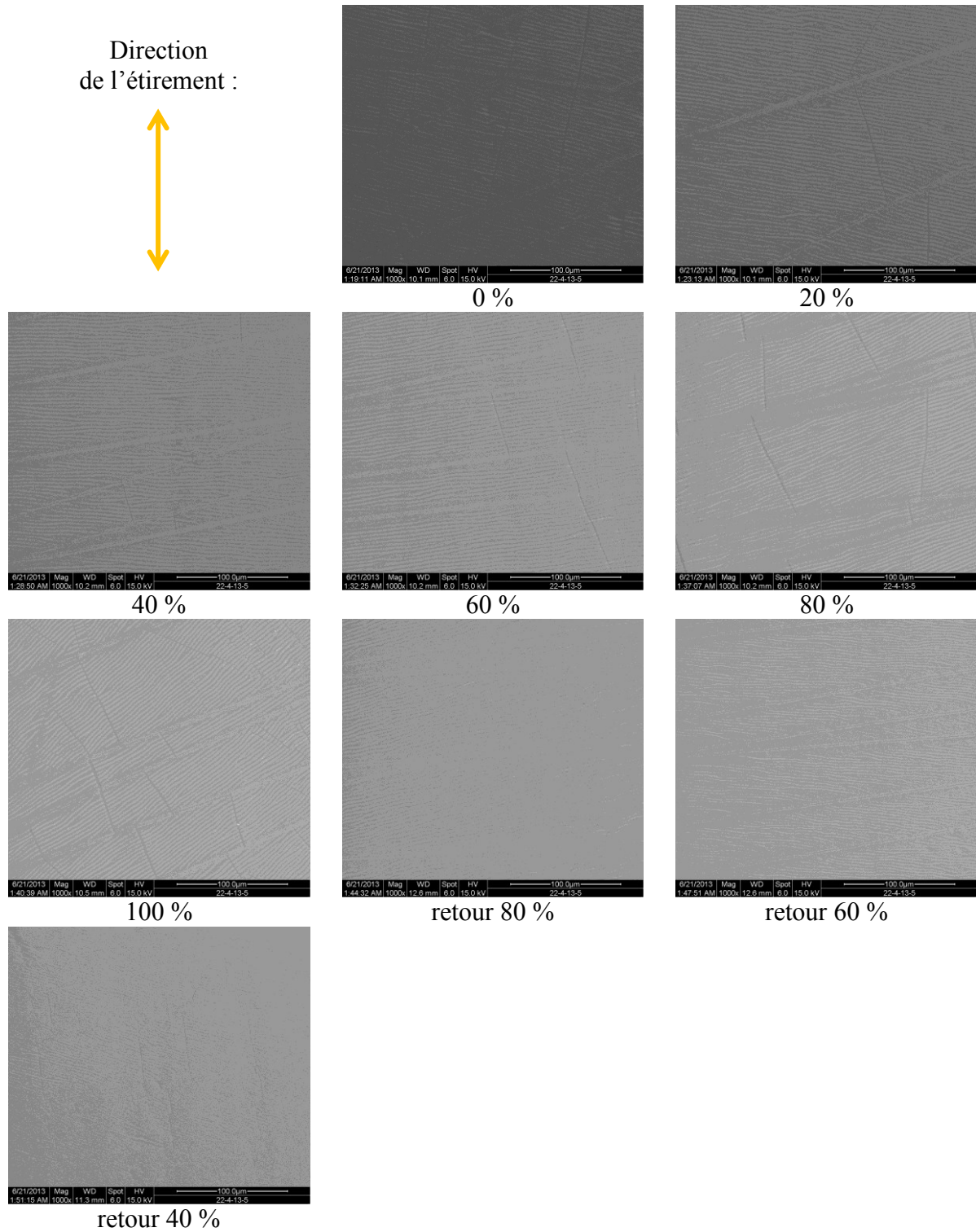


Figure 109. Images MEB de l'échantillon AP-0%-180b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 100 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

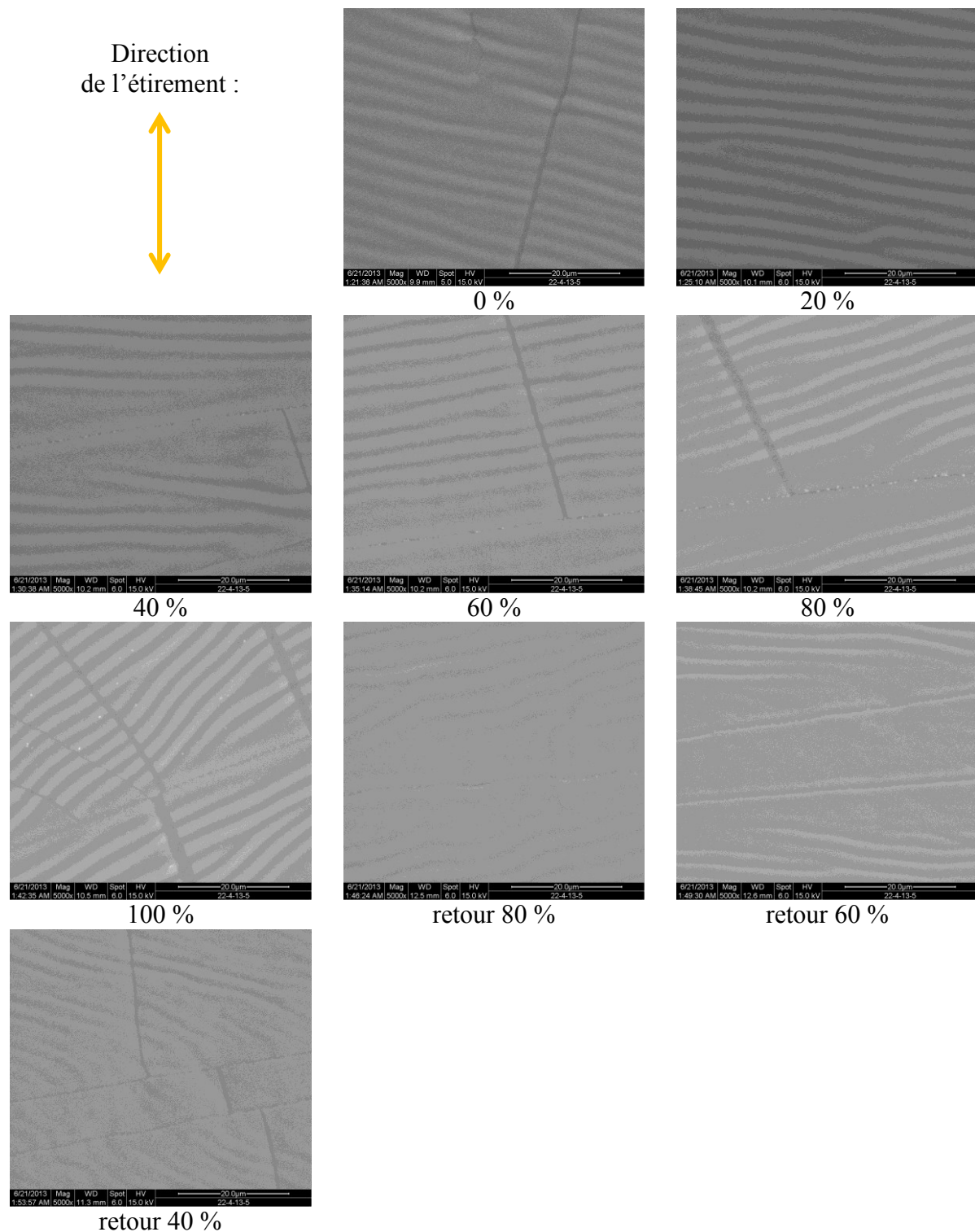


Figure 110. Images MEB de l'échantillon AP-0%-180b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 20 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

On observe qu'au cours de l'étirement de 0 à 100 %, la fréquence des fissures semble stagner jusqu'à 80 % pour augmenter à 100 %. Lorsque qu'après avoir atteint cet étirement de 100 %, on contracte à nouveau l'échantillon, une hystérèse est observable : les vagues de

gauchissement périodique présentent bien plus de défauts au parallélisme, alors que dans le même temps, les fissures disparaissent quasiment. « L'absorption » des fissures pourrait être à l'origine des défauts de parallélisme des vagues de gauchissement périodique, de même qu'il a été montré que les charges d'un élastomère pouvaient, elles-aussi, jouer ce rôle perturbateur.¹⁷ Il ne faut pas oublier que les valeurs d'étirement données sont calculées par rapport à la position, sur une règle, du repère du système d'étirement. Ces valeurs ne s'identifient pas à celles de l'allongement réel de l'échantillon (cf. aussi III.B.2.d), différentes. Là encore, il a été remarqué que, lors du retour vers 0 %, l'échantillon se gauchissait à vue d'œil pour même finir par se détacher des mors ; ceci explique d'ailleurs pourquoi il n'a pas été possible de revenir à un étirement de 0 %. Tous ces résultats montrent finalement que, d'un point de vue mécanique, le comportement de l'échantillon de PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or n'est pas le même à l'aller et au retour de l'étirement, à ce stade de l'historique d'étirement de l'échantillon.

e.3. Conduction sous élongation uniaxiale

La conduction sous élongation uniaxiale a été testée sur trois échantillons de PDMS préparés par pulvérisation cathodique d'or pendant une durée totale de 300 s, sous un étirement de 20 % (Tableau 7) : l'un (AP-20%-300a) pour lequel le traitement par pulvérisation d'or a été fait en une seule fois, les deux autres (AP-20%-120+180a et b) pendant lequel il a été fait en deux fois (cf. explication ci-dessous).

Pour fabriquer l'échantillon (AP-20%-300a), le PDMS a été étiré à 20 % à la vitesse de 2 mm/min, puis, maintenu à cet étirement, il a été traité par pulvérisation cathodique d'or pendant 300 s sous 6 kV et 10 mA. Enfin, un laquage à l'argent a été réalisé sur l'échantillon, toujours étiré à 20 %. Les échantillons AP-20%-120+180a et b ont été fabriqués de façon analogue sauf qu'après une première pulvérisation cathodique de 120 s, un premier laquage à l'argent a été réalisé, une deuxième pulvérisation a été réalisée pendant 180 s supplémentaires et un deuxième laquage d'argent a été appliqué.

	Durée (min)
AP-20%-120+180a	2+3
AP-20%-120+180b	2+3
AP-20%-300a	5

Tableau 7. Échantillons de PDMS étirés à 20 % traité par pulvérisation cathodique d'or sous 6 kV et 10 mA.

La conduction des échantillons, initialement toujours étiré à 20 %, a été testée à l'aide du dispositif de mesure de résistance à deux pointes afin de repérer l'étirement à la rupture de conduction (étirement à partir duquel la résistance de l'échantillon devient trop grande pour être mesurable). Pour ce faire, les échantillons ont été étirés à 2 mm/min jusqu'à ce que la conduction électrique soit rompue, puis contractés à la même vitesse jusqu'à un étirement de 0 %, un nouveau cycle d'étirement ayant ensuite été réalisé à la suite du premier.

L'échantillon AP-20%-120a (i.e. avant le deuxième dépôt de 180 s) n'était pas conducteur à la sortie de l'appareil de pulvérisation cathodique. C'est pour cette raison que la pulvérisation cathodique a été poursuivie pendant 180 s supplémentaires : l'échantillon était alors conducteur en sortie de pulvérisateur cathodique. Un étirement à la rupture de conduction d'environ 40 % a été obtenu pour cet échantillon AP-20%-120+180a.

Un échantillon analogue, noté AP-20%-120+180b, a été élaboré pour estimer la reproductibilité du résultat obtenu et pour étudier plus finement l'évolution de la résistance de l'échantillon avec l'étirement. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 8.

Étirement (%)	20	30	25	20	10	0	10	20	30
R (Ω)	17,4	NC	22	17,4	45,1	69,5	70,9	2,47k*	NC
Incertitude élargie sur R (seuil de confiance 99 %)	0,1	NC	1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,02*	NC
R/R_{réf} (%)	1	NC	1,2	1,00	2,60	4,00	4,09	142*	NC
Incertitude élargie sur R/R_{réf} (seuil de confiance 99 %)	---	NC	0,1	0,01	0,01	0,01	0,03	2*	NC

*Tableau 8. Évolution sous élongation de la résistance de l'échantillon AP-20%-120+180b, mesurée 5 min après étirement/relaxation. L'état initial est celui de l'échantillon étiré à 20%, tel qu'obtenu en sortie de pulvérisateur et après laquage à l'argent NC : non conducteur. Les valeurs notées * sont moins fiables, le contact échantillon/mors du dispositif d'élongation ayant été difficile à rétablir.*

On observe que la résistance de l'échantillon devient trop grande pour être mesurée entre 20 et 30 %, c'est-à-dire un peu au-delà de l'étirement de l'échantillon pendant son traitement par pulvérisation cathodique. Sous cette valeur, l'échantillon reste conducteur mais sa résistance augmente au fur et à mesure qu'on s'en éloigne. De plus, lors du retour vers la valeur de 20 %, l'échantillon présente une hystérèse, avec des résistances plus élevées que celles observées en relâchant l'échantillon entre 20 et 0 %. Cette hystérèse pourrait être à relier avec celle observée dans l'organisation spatiale du film d'or sur le PDMS, décrite plus haut dans le cas d'un échantillon n'ayant pas subi, lui, d'étirement lors de la pulvérisation (cf. III.C.1.e.2). Les valeurs du Tableau 8 résultent de moyennes sur au moins 5 mesures réalisées 5 min après élongation/relaxation. Il a, en effet, été remarqué que les mesures prises immédiatement après déformation étaient la plupart du temps bien plus dispersées. À titre d'exemple, les moyennes de 5 mesures obtenues immédiatement après élongation/relaxation, puis 5 min après déformation sont données dans le Tableau 9, pour la même série de mesures que celle du Tableau 8.

Étirement (%)	10	0	10	20
R immédiat (Ω)	43	66	71,7	0,44 M
Incertitude élargie sur R immédiat (seuil de confiance 99 %)	1	2	0,2	0,01 M
R 5 min (Ω)	45,1	69,5	70,9	2,47 k
Incertitude élargie sur R 5 min (seuil de confiance 99 %)	0,2	0,2	0,3	0,02 k

Tableau 9. Évolution sous élongation de la résistance et de la résistance relative de l'échantillon AP-20%-120+180b, mesurée immédiatement (R immédiat) puis 5 min (R 5 min) après déformation. L'état initial est celui de l'échantillon étiré à 20%, tel qu'obtenu en sortie de pulvérisateur et après laquage à l'argent.

On observe bien une plus grande dispersion des résultats immédiatement après élongation. Cette dispersion pourrait s'expliquer par le fait que la réponse de l'échantillon à la contrainte longitudinale constante imposée n'est pas immédiate. Lors de la relaxation, une

restructuration a lieu qui se répercute finalement sur la résistance de l'échantillon dont la valeur varie (à cause de la déformation d'ensemble de l'échantillon qui modifie la longueur et la section effectives de l'échantillon⁴⁸ et/ou à cause des contacts électriques échantillon/laque d'argent qui souffrent pendant la déformation et prennent du temps à se restaurer). Les lois de relaxation étant exponentielles, cette variation est plus importante immédiatement après la fin du mouvement du dispositif d'élongation. C'est bien ce qui a été observé. On notera, de plus, que la variation de la résistance n'était pas forcément nulle au bout de 5 min, mais que cette durée a tout de même été choisie pour rendre reproductible le mesurage.

Par ailleurs, un étirement à la rupture de conduction de 50 % a été obtenu pour l'échantillon Pr-20%-300a.

Cette étude montre que la pulvérisation cathodique d'or permet d'obtenir des échantillons de PDMS conducteurs sous élongation uniaxiale. De plus, la valeur de l'étirement de l'échantillon appliquée lors de la pulvérisation cathodique semble proche de la limite au-delà de laquelle l'échantillon perd très rapidement sa conductivité. En-dessous de cette valeur, l'échantillon reste conducteur mais sa résistance augmente au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Ceci a été confirmé par des expériences sur des échantillons pulvérisés sous d'autres étirements (cf. III.C.1.f). Par ailleurs, une forte hystérèse est observée entre l'aller (x % à 0 %) et le retour (0 % à x %).

Les expériences réalisées mettent également en lumière la difficulté de réaliser de façon reproductible des mesures de résistance selon la méthode à deux pointes. Le contrôle du contact échantillon/laque d'argent est critique : les mesures ne sont pas possibles si l'échantillon est sorti de son support après pulvérisation, le relaquage à l'argent s'avère souvent nécessaire entre deux mesures et enfin, il n'est pas toujours évident de savoir à quel moment l'augmentation de la résistance est uniquement due à ce problème. Cette nécessité de réitérer le laquage à l'argent a également été mentionnée par d'autres auteurs.⁷⁷

e.4. Conclusion

Cette étude exploratoire a montré que la conduction des échantillons d'or déposé sur PDMS précontraint était conservée jusqu'à un étirement d'au moins 20 % (pour un film d'épaisseur estimée à 36 nm, cf. III.C.1.g). Ce résultat est évidemment encourageant puisqu'un film d'or seul, continu, possède, lui, un étirement à la rupture de conduction d'environ 4 % seulement.⁴ Rosset et collaborateurs ont également fabriqué du PDMS par pulvérisation cathodique (uniquement dans le but de comparer cette technique à celle qu'ils préconisent, l'implantation métallique ionique, *metal ion implantation*) ; ils ont obtenu qu'un étirement à la rupture de conduction de seulement 3 % pour un film d'or d'environ 25 nm d'épaisseur.⁵ Mais, contrairement au travail présenté dans ce manuscrit, ils n'ont pas étiré le PDMS lors de la pulvérisation cathodique d'or.

Par conséquent, la pulvérisation cathodique d'or est bien une méthode prometteuse pour l'obtention d'élastomères conducteurs sous élongation uniaxiale puisqu'elle permet de multiplier par 5 au moins l'étirement à la rupture de conduction par rapport au film métallique seul. L'utilisation du gauchissement périodique, créé grâce à une pulvérisation cathodique menée sous étirement, est un paramètre-clé, permettant le déploiement du matériau plutôt que sa rupture.

La limitation en étirement toutefois observée provient de la formation de fissures dans le dépôt d'or formé et/ou de problèmes de contact électrique entre les électrodes de mesure et l'échantillon. Ce dernier problème devra être éliminé, par exemple via l'utilisation de contacts liquides (cf. III.C.1.h).

En fonction des besoins (primauté de la conduction sur l'étirement ou le contraire), divers types d'échantillons conducteurs sous elongation doivent pouvoir être fabriqués. Pour cette raison, une étude plus fine de l'influence des paramètres choisis pour la réalisation du PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or s'avérerait nécessaire.

Ces paramètres sont les suivants :

- histoire mécanique et composition (nature et distribution des charges de renforcement) du PDMS préalable à la pulvérisation cathodique (par exemple, 50% à 2mm/min puis retour à x %, à la même vitesse, valeur ensuite maintenue pendant la pulvérisation cathodique) ;
- valeur de l'étirement du PDMS maintenue lors de la pulvérisation cathodique ;*
- distance échantillon-cathode lors de la pulvérisation cathodique (par exemple $3,4 \pm 0,2$ cm) ;
- différence de potentiel entre les électrodes de pulvérisation cathodique (par exemple 6 kV) ;
- intensité du courant de décharge dans l'enceinte de pulvérisation cathodique (par exemple 10 mA) ;
- durée du processus de pulvérisation cathodique.*

L'étude de l'influence des paramètres distingués ci-dessus par une étoile a été débutée, les autres paramètres ayant été fixés (valeurs données ci-dessus, entre parenthèses).

f. Influence de l'étirement lors de la pulvérisation

Une première série d'échantillons a été préparée pour étudier, en spectrométrie UV-visible-NIR, l'évolution de leur absorption en fonction de l'étirement du PDMS, maintenu lors de sa pulvérisation cathodique par de l'or. Le but était de pouvoir identifier sans ambiguïté la présence de l'or par cette technique afin de pouvoir ensuite interpréter les spectres obtenus par recouvrement de ces échantillons avec des films de PEDOT-PSS (cf. III.C.2). Ces échantillons de PDMS, étirés à x %, ont été traité par pulvérisation cathodique d'or pendant 60 s, sous 6 kV et avec une intensité de décharge de 10 mA, ils sont répertoriés dans le Tableau 10.

Étirement (%)	0	20	50	100
Nomenclature	AP-0%-60	AP-20%-60a	AP-50%-60	AP-100%-60

Tableau 10. Échantillons de PDMS étirés puis traités par pulvérisation cathodique d'or : étirement variable du PDMS lors de la pulvérisation.

Les spectres UV-visible-NIR de ces échantillons sont donnés sur la Figure 111.

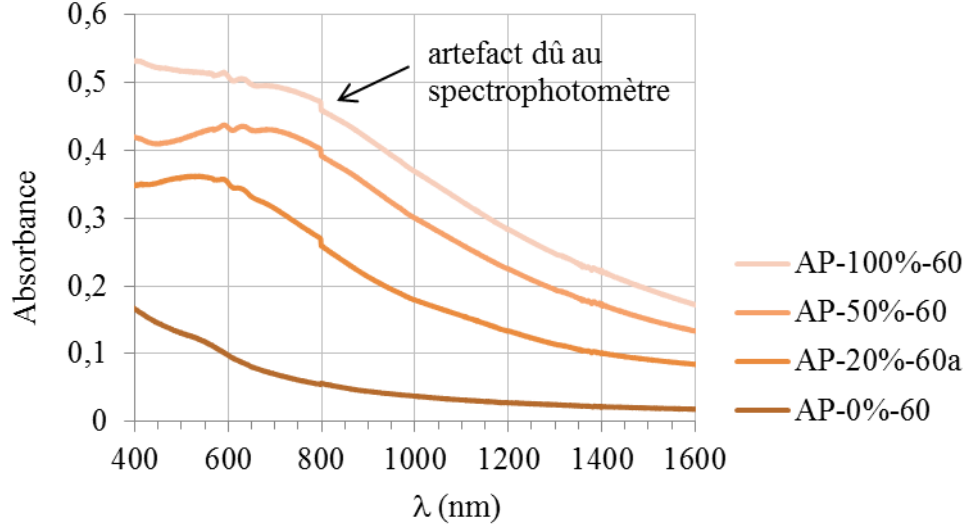


Figure 111. Spectre UV-visible-NIR entre 400 et 1600 nm des échantillons AP-0%-60, AP-20%-60a, AP-50%-60 et AP-100%-60 de PDMS, traités par pulvérisation cathodique d'or pendant 60 s et sous différents étirements, puis relaxés à 0 % (référence : PDMS non traité).

On observe que l'absorbance entre 400 et 1600 nm augmente avec l'étirement imposé à l'échantillon lors de la pulvérisation cathodique. L'absorption observée est due à la présence d'or sur le PDMS. Son augmentation avec l'étirement de l'échantillon pendant la pulvérisation s'explique par la relaxation des échantillons analysés en spectrométrie UV-visible-NIR. En effet, le gauchissement périodique qui se met en place lors de la relaxation est d'une amplitude A d'autant plus importante que l'étirement uniaxial initial l'était, puisqu'on a²²¹ :

$$A = h \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

où h représente l'épaisseur de la croûte rigide d'or, ε la compression uniaxiale relative et ε_c la compression relative critique à partir de laquelle se met en place le phénomène de gauchissement périodique

et que la compression uniaxiale relative ε est d'autant plus importante que l'étirement initial l'était.

Par ailleurs, la longueur d'onde λ dépend des caractéristiques mécaniques des deux matériaux, PDMS et or, formant l'échantillon et de l'épaisseur h du film d'or déposé sur PDMS selon²²² :

$$\lambda = 2\pi h \left(\frac{(1 - \nu_{PDMS}^2)E_{Au}}{3(1 - \nu_{Au}^2)E_{PDMS}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

où E_{Au} et E_{PDMS} représentent les modules élastiques respectivement de l'or et du PDMS, et ν_{Au} et ν_{PDMS} les coefficients de Poisson respectivement de l'or et du PDMS.

Autrement dit, pour une épaisseur h donnée, la surface réelle développée par les vagues de gauchissement est d'autant plus importante que l'étirement initial est important puisqu'alors ε augmente, A augmente et λ ne varie pas (si l'on se trouve dans le domaine d'étirement où l'équation (23) est vérifiée, ce qui n'est pas toujours le cas^{210,223}). La projection de cette

surface réelle sur le plan perpendiculaire à la direction du rayonnement du spectrophotomètre est donc d'autant plus importante que l'étirement initial de l'échantillon l'était. Et, partant, la concentration d'or sur cette surface projetée est également d'autant plus importante.

Un autre aspect de l'absorption observée pour ces échantillons est qu'avec l'augmentation de l'étirement initial, le pic d'absorbance se déplace vers des longueurs d'ondes plus importantes. Cet effet bathochrome pourrait peut-être être expliqué par le fait qu'avec l'augmentation de la compression, des clusters d'or déposés sur/incrustés dans le PDMS, non jointifs lors de leur dépôts, se rejoignent lors de la relaxation pour former des entités plus importantes, absorbant donc à des longueurs d'ondes d'autant plus élevées que les clusters sont gros¹⁶⁶. Rappelons en effet que des nanoparticules d'or sphériques de 22 nm absorbent à 521 nm.¹⁶⁶ Or c'est l'ordre de grandeur des agrégats observés sur le PDMS après pulvérisation (20 nm environ) et c'est environ la valeur observée pour le maximum d'absorption des échantillons AP-0%-60 et AP-20%-60a.

Ensuite, l'influence, sur la morphologie de surface des échantillons, étirés ou non, de l'étirement imposé au PDMS pendant la pulvérisation cathodique d'or est étudiée au MEB. Pour ce faire, l'échantillon AP-0%-180b, déjà étudié en III.C.1.e.2, est comparé à un échantillon noté AP-60%-180a, élaboré de manière analogue, mais avec un étirement de 60 % maintenu lors de la pulvérisation cathodique. Plus précisément, il s'agit de comparer la Figure 109 avec la Figure 112, et la Figure 110 avec la Figure 113.

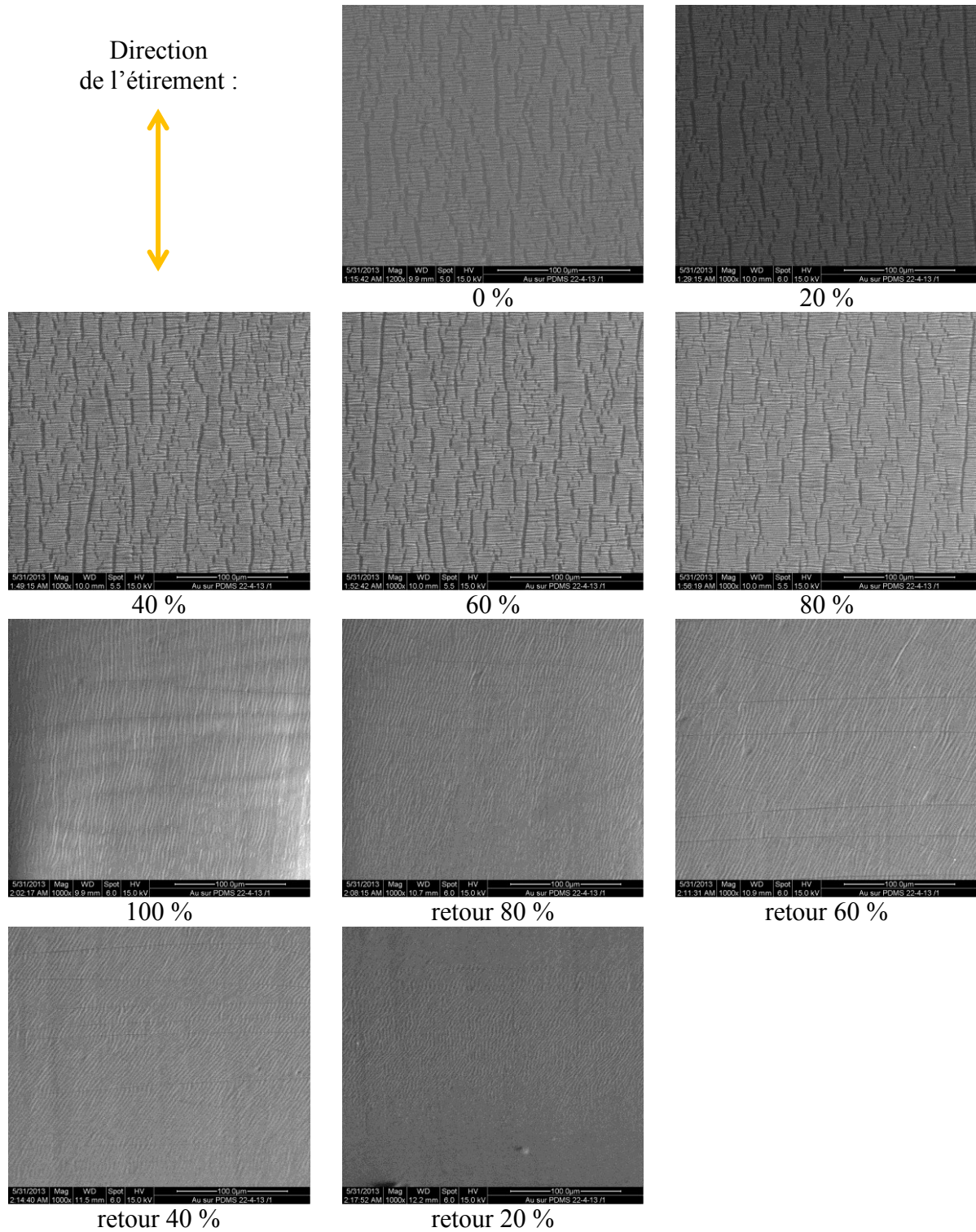


Figure 112. Images MEB d'un film AP-60%-180a lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 100 µm. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

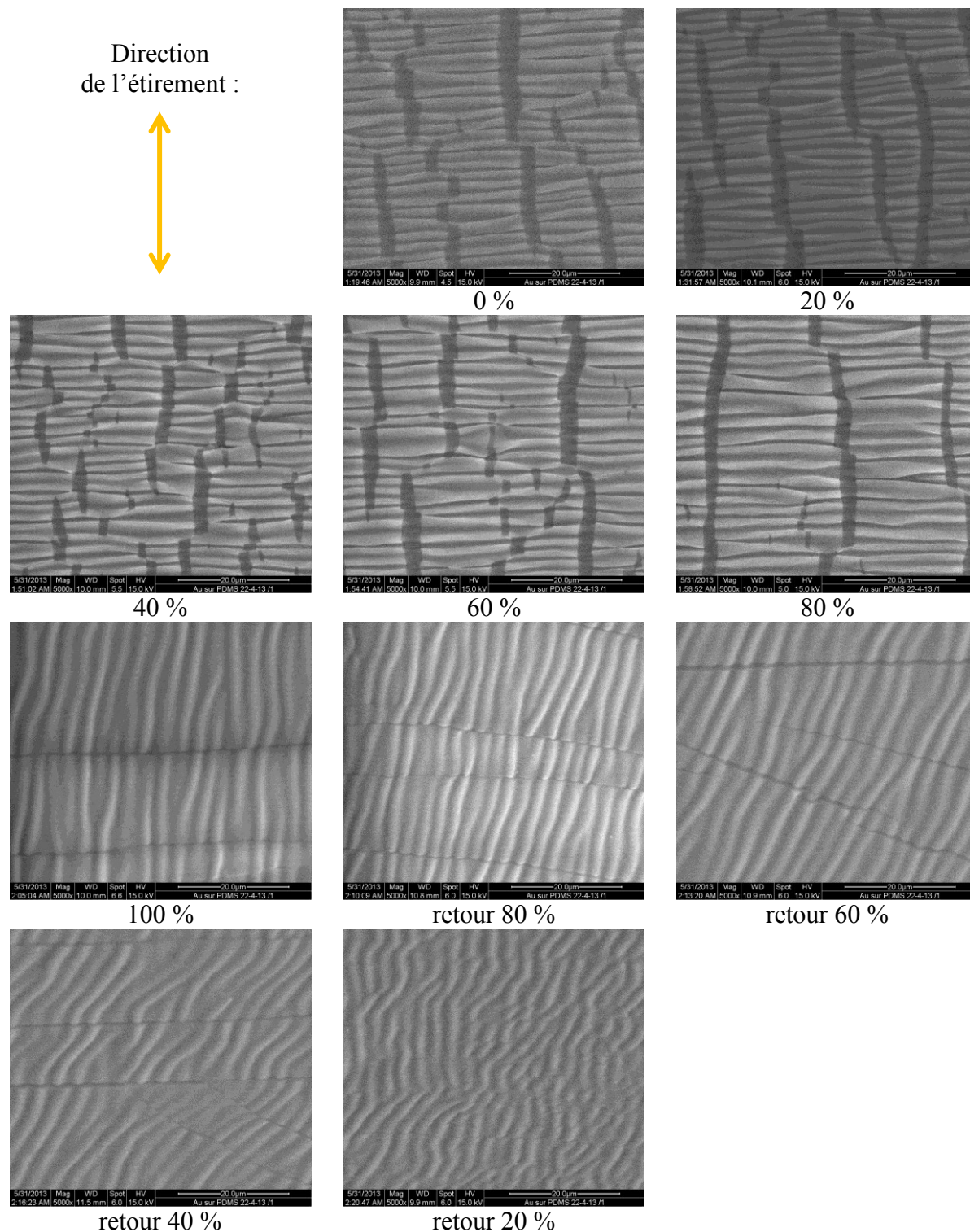


Figure 113. Images MEB d'un film AP-60%-180a lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 20 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

Tout d'abord, on observe que la situation initiale, pour un étirement de 0 %, est très différente lorsque l'échantillon a été pulvérisé sous élongation uniaxiale ou non (NB : la direction de l'étirement lors de la pulvérisation est la même que lors de l'étude MEB). Dans le cas de

l'échantillon non étiré pendant la pulvérisation (AP-0%-180b), les structures observées à la surface (vagues de gauchissement, fissures) de l'échantillon proviennent de la relaxation due au refroidissement de l'échantillon. Les compressions qui se produisent ne sont pas orientées macroscopiquement et les structures qui en résultent ne le sont par conséquent pas non plus. Lorsqu'au contraire, l'échantillon a été traité par pulvérisation sous elongation uniaxiale (AP-60%-180a), de direction contrôlée macroscopiquement, sa relaxation entraîne une compression dans la même direction que l'elongation uniaxiale. Ceci explique que dans ce cas, et même à la grande échelle de 100 μm , les crêtes d'isoaltitude des vagues de gauchissement soient parfaitement perpendiculaires à la direction de compression, i.e. celle donnée par la flèche orange. De même, les fissures sont parfaitement parallèles à cette direction.

Lorsqu'on étire l'échantillon AP-0%-180b selon la direction indiquée par la flèche orange, on réalise, par effet Poisson, une compression dans la direction qui lui est perpendiculaire. Au contraire, lorsqu'on étire l'échantillon AP-60%-180a selon la direction indiquée par la flèche orange, on fait petit à petit disparaître la compression dans cette direction, par rapport à l'état de référence non comprimé constitué de l'échantillon étiré à 60 % environ (à la déformation plastique de l'échantillon près et en négligeant la relaxation due au refroidissement de l'échantillon à la fin de la pulvérisation). Ceci explique que pour un étirement de 60 % et encore plus de 80 %, on observe une diminution de la fréquence des fissures, qui se referment. Et surtout, ceci explique le spectaculaire basculement observé pour un étirement de 100 %. Pour cette valeur d'étirement, on observe en effet que, si des vagues de gauchissement périodique apparaissent toujours, ainsi que des fissures qui leurs sont orthogonales, la direction et des crêtes d'isoaltitude des vagues et des fissures a subi une rotation d'un quart de tour. Ceci signifie que la valeur de l'étirement imposée à l'échantillon lors de la pulvérisation a été dépassée. En effet, au moment où l'on atteint tout juste cette valeur, qui doit être considérée comme la valeur de référence, la compression selon la direction d'étirement disparaît. Si, alors, on dépasse cette valeur, on commence seulement à réellement étirer l'échantillon par rapport à son état de référence : autrement dit, on le comprime dans la direction perpendiculairement à la direction d'étirement par effet Poisson, d'où l'orientation observée pour les structures caractéristiques. Le fait que le basculement n'intervienne pas à 60 % provient de la déformation plastique de l'échantillon entraînant une hystérèse dans son comportement (l'échantillon a été comprimé, puis on le « décomprime » puis on l'étire), de l'incertitude de lecture sur la règle qui se répercute sur celle de la valeur calculée pour l'étirement et enfin, de la compression, qui a été négligée, de l'échantillon dans la direction perpendiculaire à celle de son étirement lors de son refroidissement en fin de pulvérisation.

Lorsqu'on diminue l'étirement à partir de 100 %, l'évolution des structures est des plus intéressantes : une hystérèse se produit concernant la relaxation de l'effet Poisson, qui fait qu'au lieu de se succéder sans jamais se superposer, les deux compressions orthogonales décrites plus haut se superposent dans un certain intervalle d'étirement. En effet, même à 20 % d'elongation, le basculement contraire du précédent n'a pu se faire. Et c'est bien la présence simultanées des deux compressions qui explique que la structure de gauchissement commence à ressembler aux zigzags qui ont pu être observés dans le cas de compressions biaxiales.²²¹ Ce qui est intéressant dans cette évolution de 100 à 20 %, c'est que les fissures sont refermées, à l'échelle de 20 μm tout au moins. Cette hystérèse de comportement mécanique pourrait être profitable à la conduction de l'échantillon.

Une nouvelle étude de conduction sous étirement a ainsi été réalisée sur un échantillon, noté AP-60%-300a, initialement étiré à 60 % puis traité par pulvérisation cathodique pendant 300 s en maintenant l'étirement initial, toujours suivant le même protocole. Les résultats sont donnés sur la [Figure 115](#).

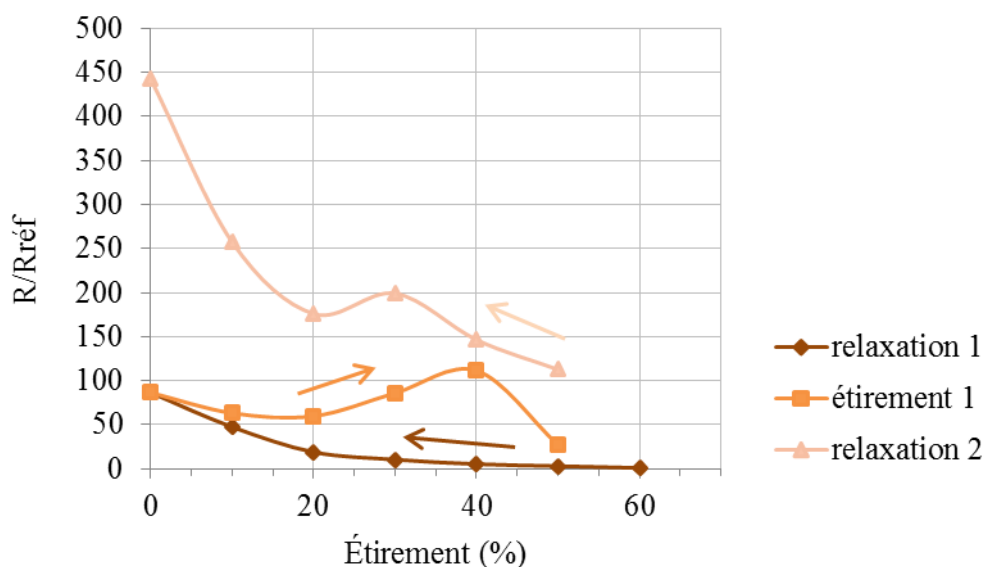


Figure 114. Évolution sous élongation de la résistance normalisée de l'échantillon AP-60%-300a, mesurée 5 min après élongation/relaxation. L'état de référence est celui de l'échantillon étiré à 60%, tel qu'obtenu en sortie de pulvérisateur et après laquage à l'argent.

Lorsqu'à partir d'un étirement initial de 60 %, l'échantillon est étiré à 62 %, il est encore conducteur, même si sa résistance est multipliée par 10. Au-delà de 62 %, la résistance devient trop grande pour être mesurable. Lors de la première relaxation vers un étirement de 0 %, la résistance de l'échantillon augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'étirement initial de 60 %. Lors du retour à un étirement de 60 %, la résistance diminue jusqu'à 20 %, remonte pour atteindre un pic vers les 40 % pour quasiment retrouver sa valeur initiale lorsqu'on atteint 50 % d'étirement. À 60 % d'étirement, par contre, la résistance n'est plus mesurable. Lorsqu'on relaxe à nouveau l'échantillon, il est à nouveau conducteur, mais les valeurs de résistance sont plus importantes que les premières.

Les résultats obtenus sur cet échantillon sont très intéressants puisqu'on obtient un échantillon qui reste conducteur entre 0 et 60 % d'étirement. Une hystérèse est observée et également un pic inexplicé. Il faudra toutefois réaliser d'autres essais pour voir dans quelle mesure ces chemins sont reproductibles avant d'interpréter plus avant ces courbes. Dans leurs travaux, Rosset et collaborateurs obtiennent, lors du premier étirement à 60 % d'échantillon de PDMS recouverts d'or par implantation ionique de l'élastomère à l'état non étiré, une multiplication de la résistance à 0 % d'étirement d'un facteur compris entre 100 et 210. L'étude sur plusieurs cycles d'étirement n'est par contre pas effectuée par ces auteurs, pour cette élongation.⁵ Sachant que les paramètres de pulvérisation n'ont pas été optimisés, et en particulier, que l'on a un film déjà complet plutôt que des agrégats jointifs qui seraient a priori plus favorables, la méthode proposée dans ce manuscrit est compétitive par rapport à celle publiée par ces mêmes auteurs.

g. Influence de la durée de pulvérisation

La pulvérisation cathodique d'or a d'abord été réalisée pendant 300 s sur un morceau de PDMS non étiré, sous 6 kV et avec une intensité de décharge de 10 mA : l'échantillon obtenu a été noté AP-0%-300.

La comparaison des images AFM en mode *tapping* des échantillons AP-0%-180a (traitement court) (préparation décrite en III.C.1.e.1) et AP-0%-300 (traitement long) a permis d'étudier

l'influence de la durée de la pulvérisation sur la morphologie de surface des échantillons (Figure 115).

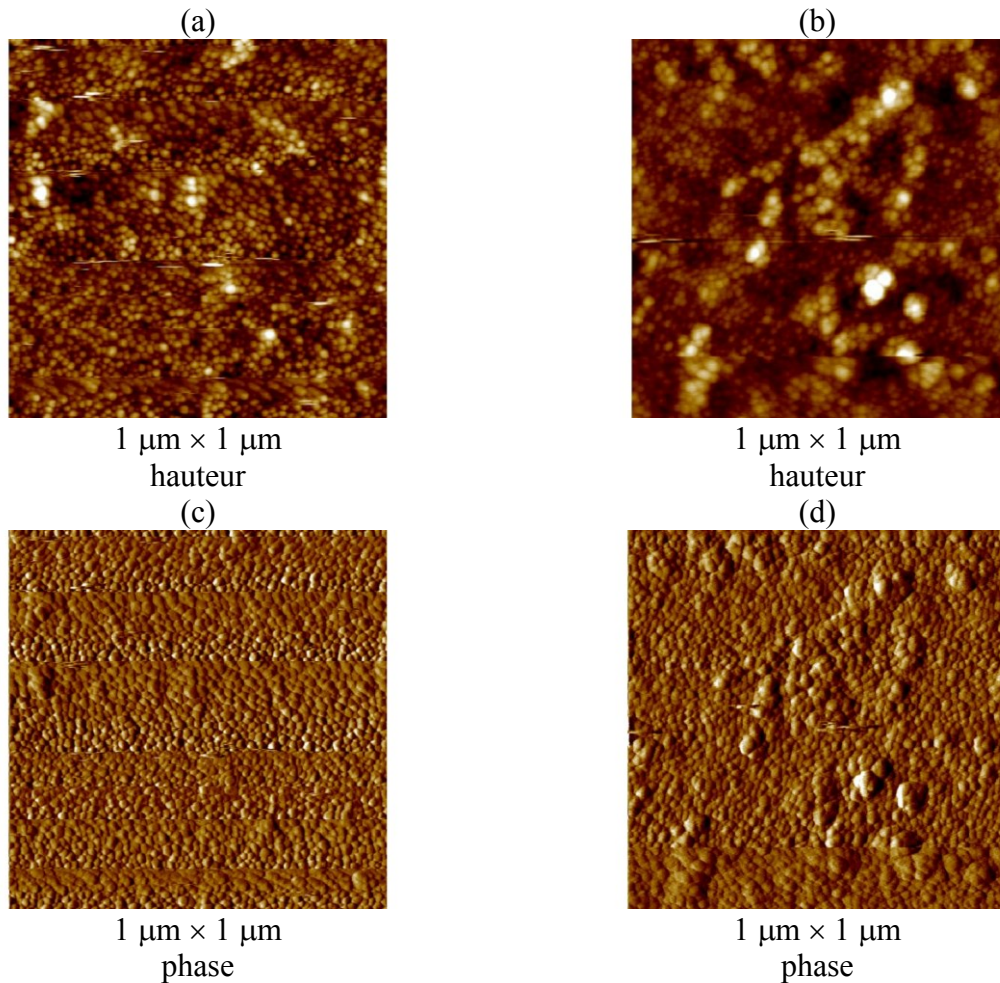


Figure 115. Images AFM en mode tapping d'échantillons de PDMS non étirés traités par pulvérisation cathodique d'or, surface de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$:
échantillon AP-0%-180a : (a) hauteur, (c) phase ;
échantillon AP-0%-300 : (b) hauteur, (d) phase.

On observe que plus le traitement est long, plus la rugosité quadratique augmente (2,3 nm pour le traitement court, 3,2 nm pour le traitement long). Une étude attentive de la surface de l'échantillon ayant subi le traitement long montre que cette dernière est formée d'un socle contenant des agrégats de même taille que ceux observés sur l'échantillon ayant subi le traitement court. Sur ce socle, la rugosité quadratique mesurée sur une zone de 100 nm \times 100 nm vaut environ 1,5 nm, c'est-à-dire la même valeur que celle que l'on obtient sur une zone de même taille sur l'échantillon ayant subi le traitement court. Par contre, pour l'échantillon ayant subi le traitement long, des protubérances émergent du socle d'agrégats : elles correspondent à la construction d'une nouvelle couche d'or sur la couche complète précédente.

D'autres séries d'expériences ont été réalisées pour étudier l'impact de la durée de pulvérisation cathodique d'or sur le dépôt obtenu mais cette fois, le PDMS était maintenu sous un étirement de 20 % ou de 60 % pendant la pulvérisation (Tableau 11).

Durée (s)	30	60	180	240	300
20 %	AP-20%-30	AP-20%-60b			AP-20%-300b
60%			AP-60%-180b	AP-60%-240	AP-60%-300b

Tableau 11. Échantillons de PDMS étirés à 20 % ou à 60 % puis traités par pulvérisation cathodique d'or : durée de pulvérisation variable.

Les images AFM en mode *peak force tapping*, à plus grande échelle, des échantillons AP-20%-30, AP-20%-60b et AP-20%-300b, relaxés à 0 % après la pulvérisation cathodique sont données sur la [Figure 116](#).

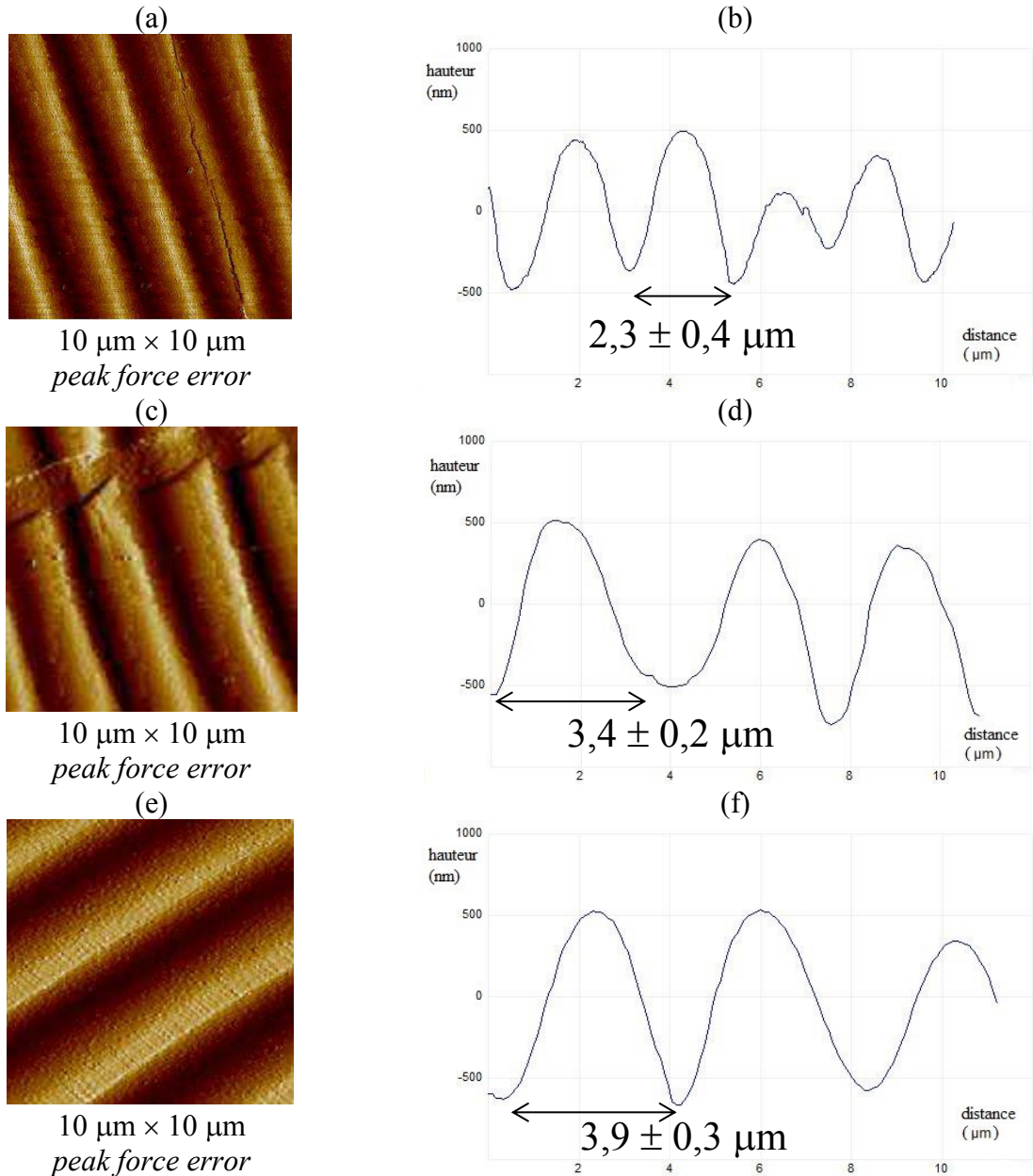


Figure 116. Images AFM en mode peak force tapping d'échantillons de PDMS traités par pulvérisation cathodique d'or :

- (a), (b) : échantillon AP-20%-30 ;
- (c), (d) : échantillon AP-20%-60b ;
- (e), (f) : échantillon AP-20%-300b ;
- (a), (c), (e) : images peak force error sur $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$;
- (b), (d), (f) : section des images hauteur correspondantes.

Sur tous les échantillons, la relaxation de la contrainte après la pulvérisation cathodique sous étirement se manifeste par un gauchissement périodique de la surface. On observe de plus que la génération de vagues visible à l'échelle des images évolue avec la durée de pulvérisation : plus la pulvérisation est longue, plus la longueur d'onde des vagues est importante. On passe respectivement de $2,3 \pm 0,4\ \mu\text{m}$, à $3,4 \pm 0,2\ \mu\text{m}$ puis à $3,9 \pm 0,3\ \mu\text{m}$ (incertitudes élargies avec un seuil de confiance de 95 %) lorsque la durée de traitement vaut respectivement 30, 60 puis

300 s. Ceci est une preuve indirecte de l'augmentation, avec la durée de pulvérisation cathodique, de l'épaisseur du dépôt d'or sur le PDMS, d'après l'expression (23) (cf. III.C.1.f). On peut de plus estimer l'épaisseur de la croûte d'or déposée en faisant l'hypothèse qu'elle est continue à l'échelle de l'image (ceci n'est en réalité pas tout à fait réalisé à cause de la présence de fissures). On trouve alors, toujours à l'aide de l'expression (23), que pour des durées de pulvérisation respectives de 30, 60 et 300 s, h vaut respectivement 21, 31 et 36 nm (avec $E_{Au} = 82 \text{ GPa}$ ¹⁷; $E_{PDMS} = 4,5 \text{ MPa}$ ¹⁷⁹; $\nu_{Au} = 0,33$ ¹⁷ et $\nu_{PDMS} = 0,48$ ¹⁷). L'évolution de l'épaisseur d'or sur le PDMS avec la durée de traitement n'est pas linéaire, contrairement à ce qu'indique le fabricant du métalliseur. Ceci peut être simplement dû à l'incertitude relative sur la durée réelle de traitement, plus importante aux courtes durées comme 30 s, mais également au fait que le traitement s'effectue sur un matériau non rigide. Au début du traitement, on forme un matériau composite d'or incrusté dans le PDMS avant qu'un film plus continu de PDMS ne se forme.²²⁴

Les images MEB des échantillons AP-60%-180b, AP-60%-240 et AP-60%-300b, relaxés à 0 % après la pulvérisation cathodique, puis soumis à un étirement de 0 à 100 % pendant la caractérisation sont données de la [Figure 117](#) à la [Figure 120](#).

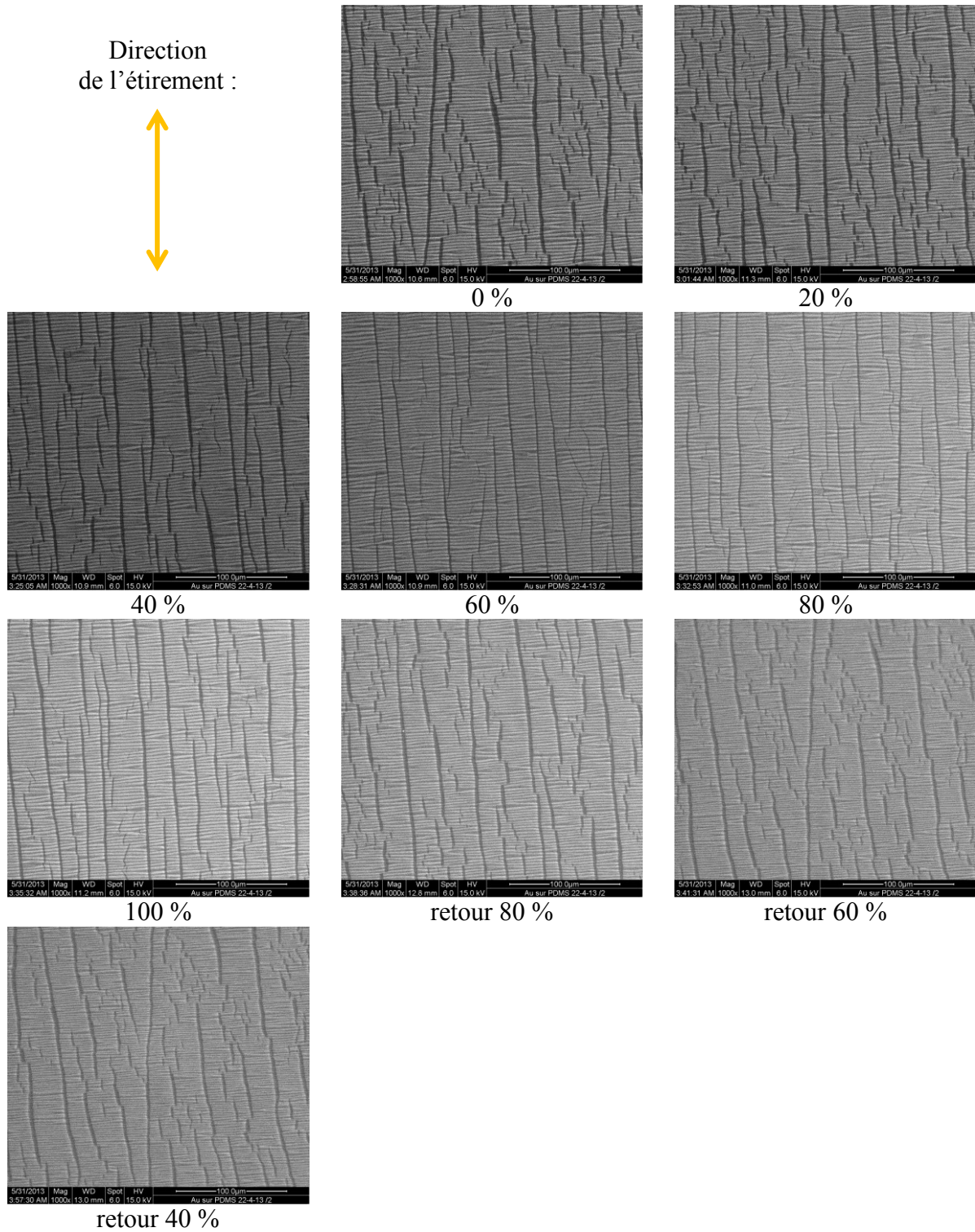


Figure 117. Images MEB d'un film AP-60%-240 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 100 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

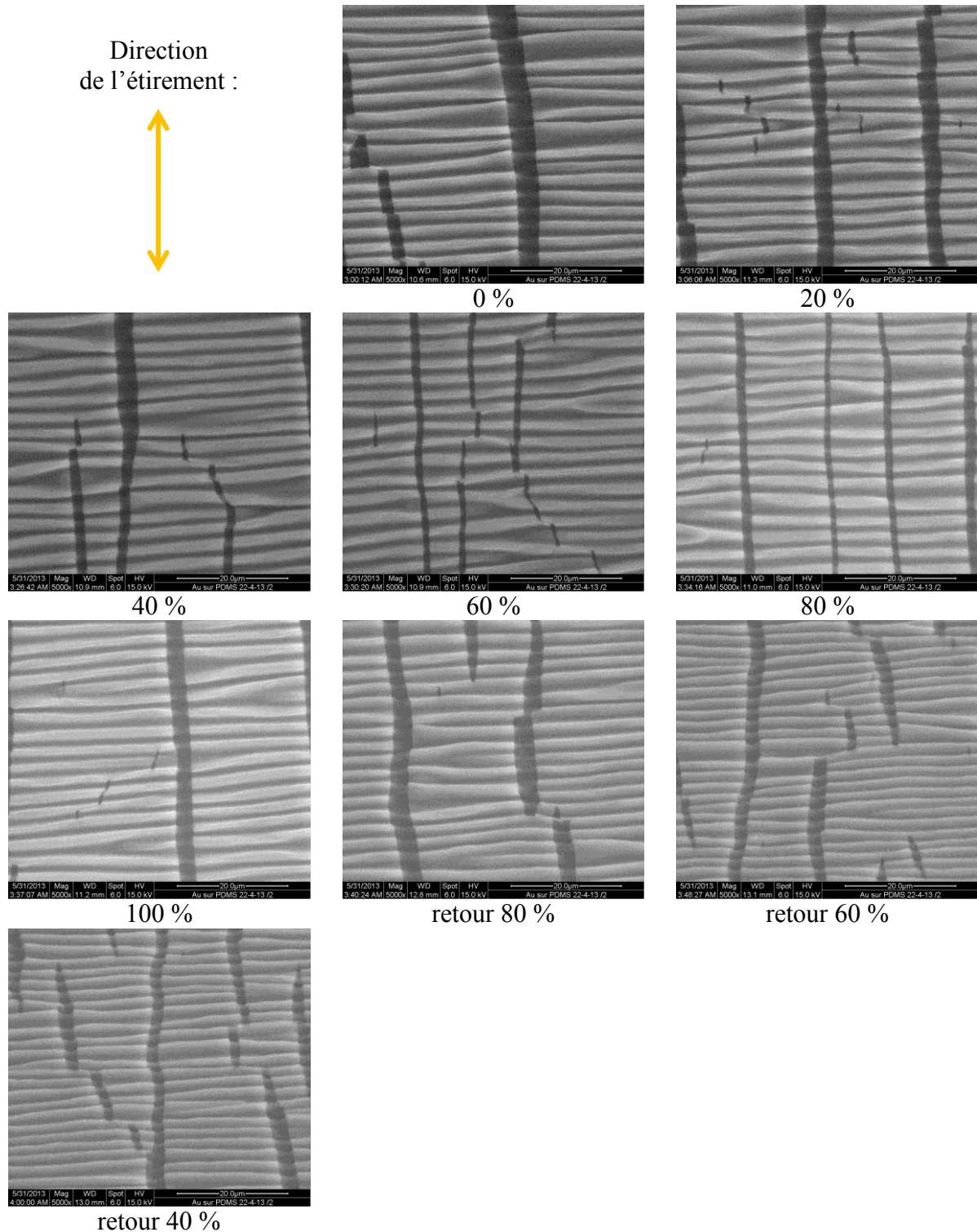


Figure 118. Images MEB d'un film AP-60%-240 lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 20 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

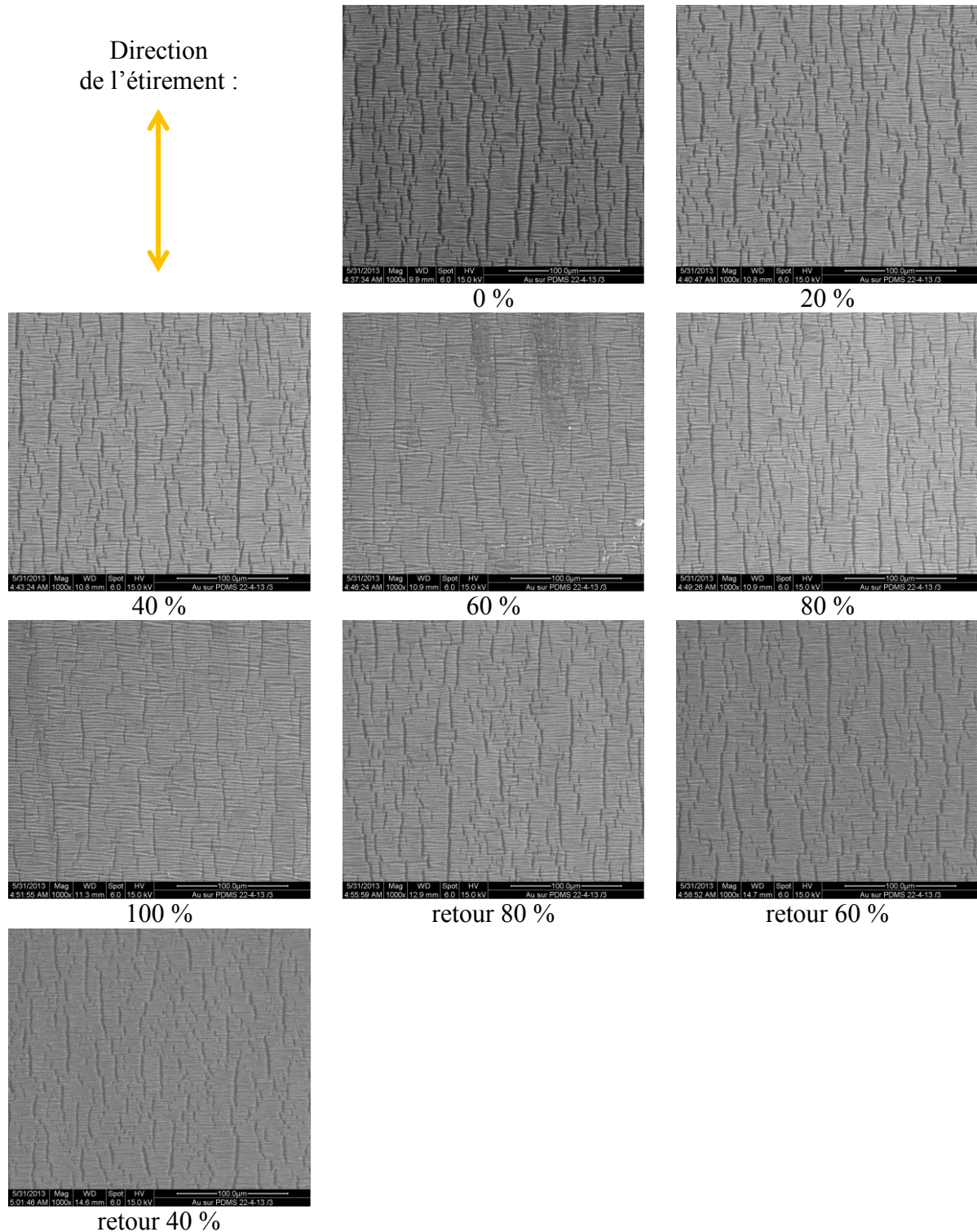


Figure 119. Images MEB d'un film AP-60%-300b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 100 µm. La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

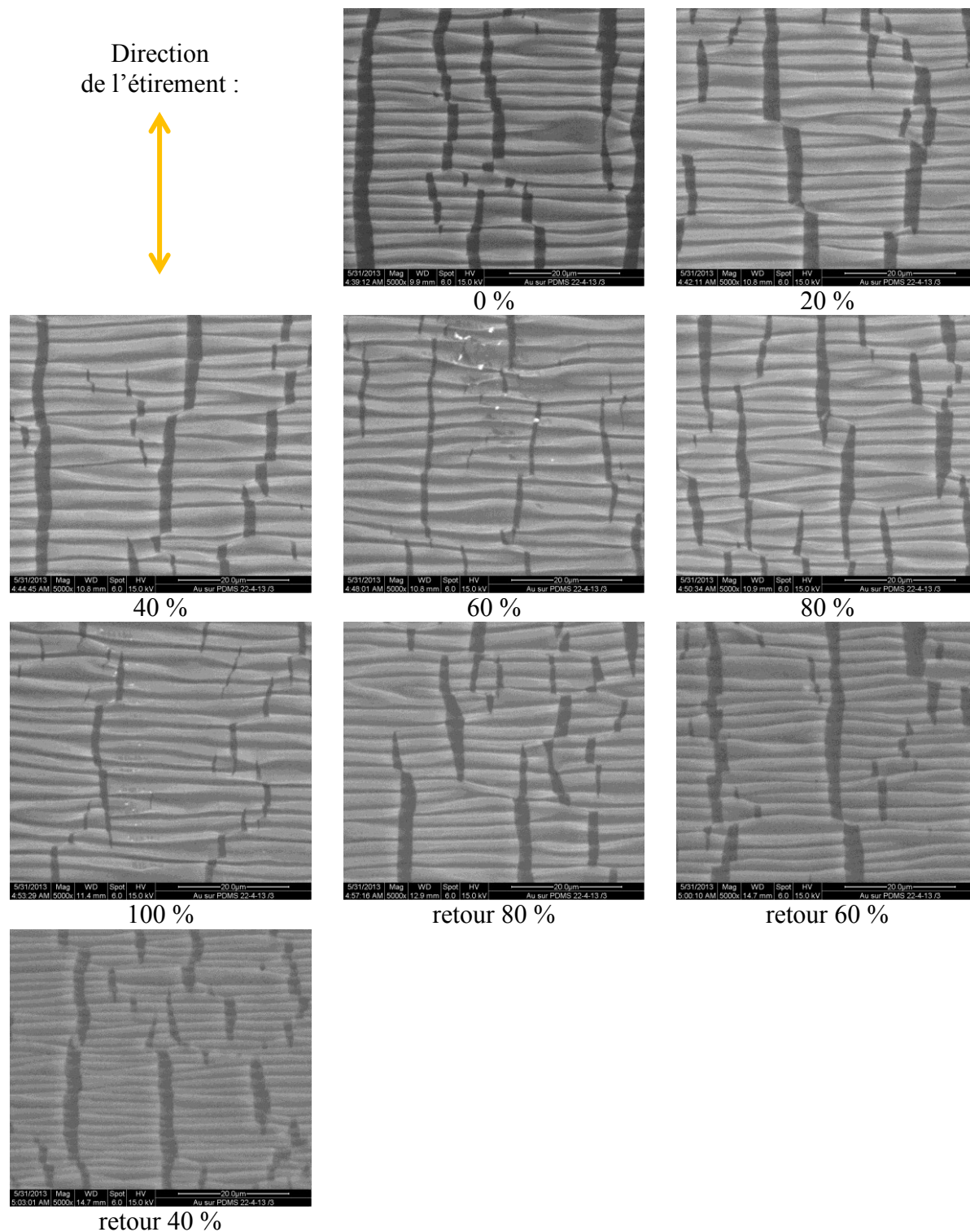


Figure 120. Images MEB d'un film AP-60%-300b lors d'une expérience d'élongation uniaxiale (aller jusqu'à 100 % d'étirement puis retour jusqu'à 0 %) : échelle 20 μm . La flèche orange indique la direction de l'étirement imposé à l'échantillon.

On observe qu'avec l'augmentation de la durée de pulvérisation de 180 à 240 s, la longueur d'onde des vagues de gauchissement augmente (de 2,2 à 3,0 μm), ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'épaisseur de film déposée. Comme cela n'est pas le cas entre 240 et 300 s

(passage de 3,0 μm pour 240 s à 2,4 μm pour 300 s), cela donne une indication sur la reproductibilité du dépôt par pulvérisation cathodique, plutôt non satisfaisante en l'état. Mais surtout, ce qui frappe, c'est que le phénomène de basculement de la direction du gauchissement et de celle des fissures, observé pour l'échantillon traité pendant 180 s, n'a lieu ni pour l'échantillon traité pendant 240 s, ni pour celui traité pendant 300 s. Ce qui est par contre observable, c'est une fermeture partielle des fissures entre pour un étirement aller entre 60 et 80 % et la diminution de la longueur d'onde des vagues lors du retour. Ces observations ne peuvent être interprétées avec ce seul matériau expérimental.

h. Conclusion

La valeur de l'étirement de l'échantillon appliquée lors de la pulvérisation cathodique semble bien constituer une limite approximative au-delà de laquelle l'échantillon perd très rapidement sa conductivité. En-dessous de cette valeur, l'échantillon reste conducteur même si sa résistance augmente au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. De plus, une hystérèse est observée entre l'aller (x % à 0 %) et le retour (0 % à x %), de même qu'entre le premier et le deuxième cycle.

Par ailleurs, et là encore (cf. III.B.1.e), l'utilisation d'une connexion métallique liquide entre le film conducteur étiré et les fils de cuivre reliés au multimètre permettrait de rendre la mesure de résistance plus robuste et plus fiable. Elle doit être envisagée pour les expériences futures afin que les évolutions observées soit attribuables de façon certaine à l'échantillon uniquement.

Si un lien existe forcément entre les propriétés électriques et les propriétés structurales des échantillons de PDMS recouverts d'or par pulvérisation cathodique, il reste à définitivement prouver. Pour cela, il faudra réaliser, sur des échantillons préparés exactement de la même manière et soumis exactement au même programme de sollicitation mécanique (dans l'espace et dans le temps), des études parallèles de conduction sous étirement, d'imagerie MEB et d'AFM en conduction sous étirement.

Mais avant cela, une étude soignée de la reproductibilité de la préparation des échantillons par pulvérisation cathodique d'or devra être entreprise. Pour l'améliorer, un dispositif de contrôle précis de la durée pendant laquelle l'échantillon est effectivement soumis à la pulvérisation devra être mis en place. On pourrait par exemple imaginer un cache se plaçant immédiatement au-dessus du matériau à recouvrir, actionnable depuis l'extérieur de l'enceinte de pulvérisation et que l'on ouvrirait ou fermerait avec une incertitude de l'ordre de la seconde, bien plus faible que celle disponible actuellement. De plus, ce dispositif permettrait d'atteindre l'objectif de formation d'agrégats jointifs d'or qui devrait permettre de diminuer les fissures au profit d'un glissement des agrégats les uns par rapport aux autres.⁵ En diminuant de façon reproductible la durée de traitement (voire, si nécessaire, celle de la différence de potentiel entre les électrodes de pulvérisation cathodique et/ou celle de l'intensité du courant de décharge), ceci semble pouvoir être atteint.¹⁷¹ L'imagerie au MET et en AFM permettra de vérifier s'il y a présence d'agrégats au sein d'une réelle interphase formée d'or et de PDMS.

Enfin et surtout, l'optimisation à entreprendre doit se faire en fonction de l'objectif poursuivi : si cet objectif est celui de la préparation d'une base conductrice d'amorçage pour un dépôt de multicouches de polyélectrolytes, et en particulier de polymères conducteurs, c'est bien avec ce revêtement que doivent être étudiées les performances du matériau. Les conditions d'optimisation sans film multicouches de polyélectrolytes ne seront peut-être pas les mêmes que celles avec film multicouches de polyélectrolytes.

Mais le tout premier travail, et pour nous le dernier dans le cadre de cette thèse, a évidemment consisté à prouver que le matériau élaboré était bien compatible avec un dépôt subséquent de

PEDOT-PSS, incrusté, ou non, de nanoparticules d'or. C'est l'objet de la partie suivante de ce manuscrit.

2. FILMS DE PEDOT-PSS SUR PDMS TRAITÉ PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE D'OR

Un film, noté AP-20%-60c, a été préparé par pulvérisation cathodique d'or pendant 60 s de PDMS étiré à 20 %, sous 6 kV et avec une intensité de décharge de 10 mA. Dans le but de construire sur ce substrat des films 2-en-1 de PEDOT-PSS, des dépôts successifs de suspension commerciale de PEDOT-PSS ont été réalisés, à la tournette et dans les conditions habituelles (cf. III.B.1). Ce dépôts ont été suivis par spectrométrie UV-visible-NIR ; les spectres sont donnés sur la [Figure 121](#).

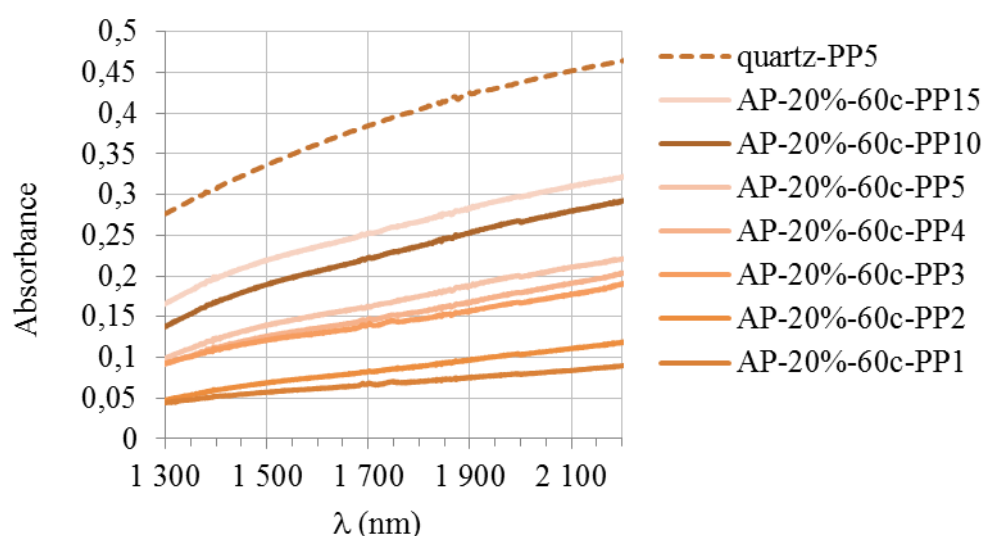


Figure 121. Spectres UV-visible-NIR entre 1300 et 2200 nm d'un film (PEDOT-PSS)_n, noté PP_n, déposé à la tournette sur le substrat AP-20%-60c (référence : AP-20%-60c). Le spectre d'un film (PEDOT-PSS)₅ déposé à la tournette sur une lame de quartz est donné à titre de référence (pointillés, noté quartz-PP5)).

Au fur et à mesure que le nombre de dépôt augmente, on observe l'augmentation de l'absorbance de l'échantillon entre 1300 et 2200 nm, domaine caractéristique de l'absorption bipolaronique du PEDOT-PSS^{33,189}. La construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS sur du PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or est possible : l'objectif est donc atteint. Toutefois, la comparaison du spectre obtenu après 15 dépôts, AP-20%-60c-PP15, avec le spectre d'un film (PEDOT-PSS)₅ construit à partir de la même suspension mais sur une lame de quartz montre que la vitesse de croissance du film est plus rapide sur ce substrat rigide que sur le PDMS traité par pulvérisation cathodique d'or. L'évolution de l'absorbance à 1500 nm en fonction du nombre de dépôts, à partir du troisième dépôt, est donnée sur la [Figure 122](#).

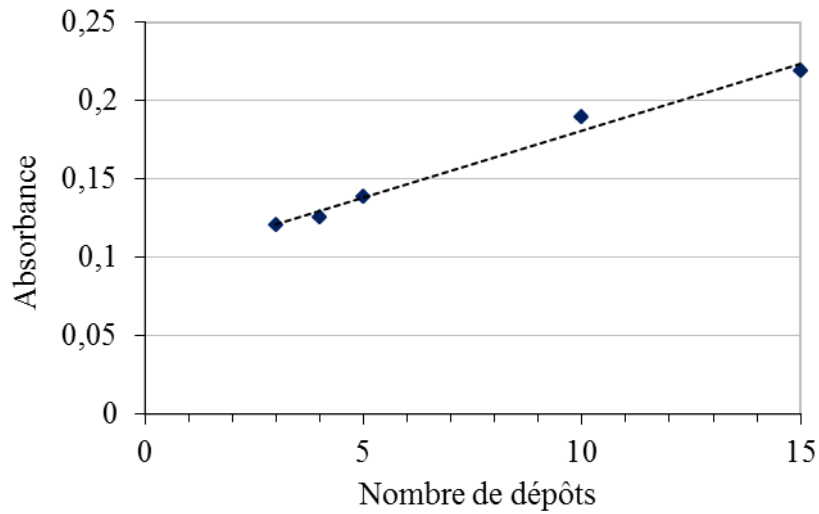


Figure 122. Absorbance UV-vis-NIR à 1500 nm, en fonction du nombre de dépôts n , d'un film (PEDOT-PSS) n réalisé à la tournette sur le substrat AP-20%-60c. La droite en pointillés représente la droite de régression linéaire.

Cette évolution est linéaire (coefficient de régression 0,9844), avec une vitesse de croissance de $8,6 \cdot 10^{-3}$ u.A/dépôt.

En conclusion, le traitement du PDMS par pulvérisation cathodique d'or permet bien de construire sur le PDMS un film 2-en-1 de PEDOT-PSS. Le schéma d'élaboration du matériau est résumé sur la Figure 123.

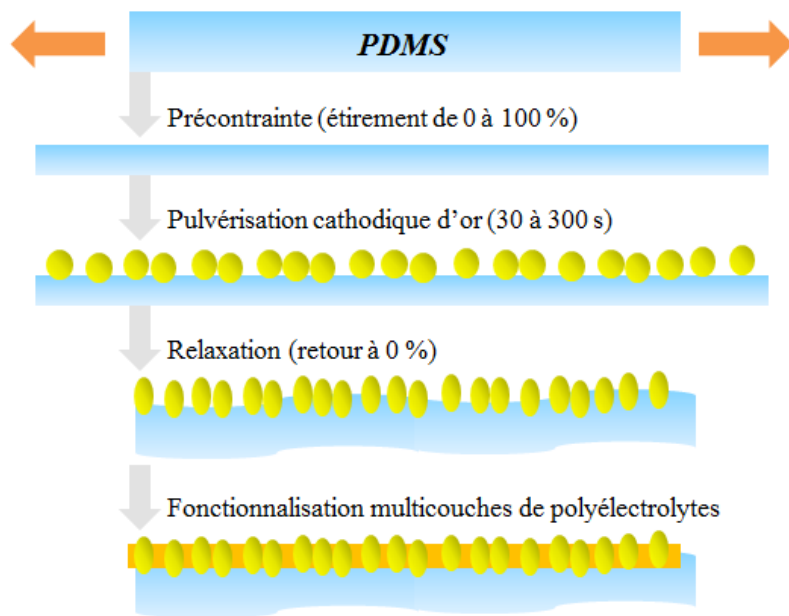


Figure 123. Élaboration du matériau : étirement uniaxial du PDMS, pulvérisation cathodique d'or sous étirement, relaxation accompagnée d'un gauchissement périodique, fonctionnalisation par dépôt d'un film multicouches de polyélectrolytes.

Bien entendu, ensuite, toutes les variations de composition de ce film devraient être permises.

D. CONCLUSION

Les deux traitements préalables envisagés, la polymérisation plasma d'EDOT et la pulvérisation cathodique d'or, permettent toutes les deux de déposer des films de PEDOT-PSS sur du PDMS. Dans le premier cas, la construction est aussi efficace que sur un substrat rigide comme le verre ou le quartz, dans le second, elle est plus lente. La conduction du film pourra, si nécessaire être améliorée par l'ajout d'un ou plusieurs dopants secondaires, biocompatible, comme par exemple le glycérol.

Dans tous les cas, le matériau final devra tirer parti du phénomène de gauchissement périodique. Cela implique, d'une part, l'étirement du PDMS lors de son traitement. Mais il faut également envisager l'étude d'un effet possible de l'étirement lors du dépôt des films de PEDOT-PSS. On pourrait peut-être avec grand profit envisager de déposer le PEDOT-PSS tout d'abord sur l'échantillon non étiré, pour remplir les fissures apparaissant lors de la relaxation du PDMS après son traitement préalable, puis un certain nombre de fois sur l'échantillon de plus en plus étiré. On tirerait ainsi parti de la possibilité de construction 2-en-1 du PEDOT-PSS pour, peut-être, créer une continuité de conduction dans le film ainsi formé.

IV. NOUVEAUX COMPLEXES PEDOT-CSA ET NOUVEAUX COMPOSITES AU NP-PEDOT-CSA

A. PROBLÉMATIQUE

Les parties précédentes ont été consacrées à des matériaux possédant des propriétés conductrices ou semi-conductrices. Si de tels matériaux doivent pouvoir être utilisés en milieu biologique, ils doivent en outre être biostables et biocompatibles afin de pouvoir mériter le nom de biomatériaux.

Si la non-cytotoxicité du PEDOT-PSS a été démontrée²³ et fait tout l'intérêt des parties précédentes, on peut espérer accroître la valeur ajoutée d'un tel type de complexe entre un polymère conducteur dopé et un polycontreion, en lui ajoutant des propriétés biologiques supplémentaires, par exemple thérapeutiques.

Par analogie avec le PEDOT-PSS, ce type de complexe pourrait, lui aussi, être inclus dans des films construits à partir d'une suspension aqueuse à l'aide de la méthode couche-par-couche. Possédant lui aussi un caractère polyampholyte, un tel complexe pourrait même permettre de construire des films à l'aide de la méthode 2-en-1 : ceci serait intéressant dans le cas où l'on ne désirerait pas introduire d'autres composés dans le film, pour des raisons de toxicité ou de stabilité. La versatilité de la méthode couche-par-couche, traditionnelle ou 2-en-1, permettrait alors de recouvrir des objets de formes variées, un atout supplémentaire dans le monde des biomatériaux.

C'est à partir de ce cahier des charges et fort des acquis des parties précédentes que la dernière partie de ce travail a été entamée. Elle a consisté à explorer les possibilités de synthèse chimique d'un nouveau complexe entre un polymère conducteur organique et un polysaccharide ionique, complexe à la fois biostable, biocompatible et conducteur. De plus, l'élaboration de ce nouveau complexe devait s'inscrire dans un processus le plus respectueux possible de l'environnement. Le tout, à moindre coût, bien sûr.

Le polymère conducteur n'a pas été changé : le PEDOT dopé a été conservé, pour ses qualités conductrices, de biostabilité et de non-cytotoxicité²³. En effet, il a été rapporté que le PEDOT était plus stable que le polypyrrole en milieu biologique.²² En milieu tamponné non oxydant, le PEDOT possède une bonne biostabilité ; celle-ci est plus limitée à long terme dans des milieux biologiques très oxydants.²² Enfin, le potentiel du PEDOT associé à des polysaccharides comme matériau pour l'ingénierie tissulaire et neuronale a déjà été avancé.²²⁵

Comme le PEDOT dopé est chargé positivement, il s'agissait alors de choisir un polysaccharide anionique. Le choix s'est porté sur le sulfate de chondroïtine A (CSA) ([Figure 124](#)).

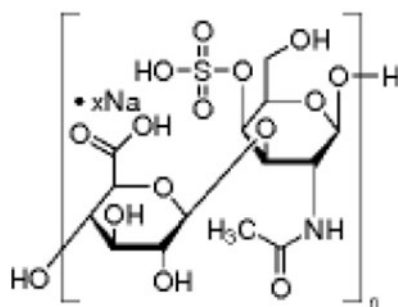


Figure 124. Sel de sodium du sulfate de chondroïtine A.²²⁶

Tout d'abord, le CSA est bien un polysaccharide porteur de charges négatives puisqu'en solution aqueuse, il est porteur d'un groupe sulfate $-SO_4^{2-}$ issu de la déprotonation du groupement hydrogénosulfate du cycle de la N-acétylgalactosamine. Puis, le CSA est un polymère biosourcé (obtenu à partir de trachées bovines, pour celui qui a été utilisé dans ce travail), commercial et peu cher (77 € les 5 g chez Aldrich pour celui qui a été utilisé dans ce travail). Ensuite, comme son nom en porte la trace, le CSA est un chondroprotecteur, à savoir qu'il permet de protéger les cartilages des articulations. De ce fait, il est utilisé dans le traitement des arthroses.²²⁷ Notons qu'en plus de son groupe sulfate, il est porteur, après dissolution en solution aqueuse, d'un groupe carboxyle ou d'un carboxylate, en fonction du pH de la solution. Ceci est intéressant car laissant la porte ouverte à d'éventuelles fonctionnalisations chimiques subséquentes (réticulations chimiques par exemple).

Seuls quatre complexes entre le PEDOT et des polysaccharides neutres ont jusqu'à présent été élaborés chimiquement (le schizophyllane²²⁸, le β -1,3-glucane²²⁹, la dextrine linéaire²³⁰ et l' α -cyclodextrine²³⁰). Mais, à notre connaissance, aucun complexe entre le PEDOT et des polysaccharides anioniques n'a jusqu'à présent été synthétisé par voie chimique. Seules quelques synthèses, mais par voie électrochimique, ont déjà été décrites entre le PEDOT et des polysaccharides anioniques, à savoir le fibrinogène²³¹, l'héparine²³¹, l'hyaluronate de sodium^{225,231}, la gomme gellane²³², la carboxyméthylcellulose²²⁵, la gomme xanthane²²⁵ et la pectine²²⁵.

L'objectif de synthétiser par voie chimique un complexe entre le PEDOT dopé et le CSA est donc totalement novateur.

B. SYNTHÈSE DE COMPOSITES PEDOT-CSA OU AU NP-PEDOT-CSA

1. MATÉRIEL

L'éthylènedioxythiophène (EDOT), le *para*-toluènesulfonate de fer (III) hexahydraté $Fe(pTS)_3 \cdot 6 H_2O$, le chlorure d'or (III) trihydraté $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$, l'acide chlorhydrique à 32 %, l'hydroxyde de sodium NaOH, l'eau oxygénée à 30 % et le sel de sodium du sulfate de chondroïtine A obtenu à partir de trachées bovines (référence C9819) ont été achetés chez Aldrich. Ils ont été utilisés tels quels. Les formules de certains constituants sont données sur la Figure 125. L'eau utilisée comme solvant dans toutes les expériences a été purifiée par osmose inverse (Millipore Elix system, min. 5 M Ω .cm, max. 15 M Ω .cm). Les lames de verre pour microscope ont été achetées chez Carl Roth (Lauterbourg, France).

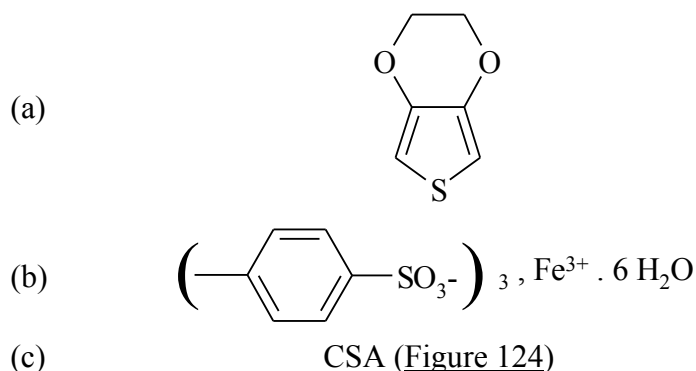


Figure 125. Formules des constituants utilisés lors des synthèses: (a) EDOT, (b) $\text{Fe}(\text{pTS})_3$ hexahydraté (c) CSA.

2. MÉTHODES : VOIES DE SYNTHÈSE

La synthèse chimique d'un complexe entre le PEDOT dopé et le CSA nécessite au minimum trois réactifs : le monomère réducteur EDOT, l'anion stabilisant CSA et un oxydant, à définir. Les oxydants couramment rencontrés dans la synthèse de PEDOT ou de PEDOT-PSS sont des sels de fer (III) inorganiques ou organiques (chlorure FeCl_3 ^{233-239,189}, nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ²⁴⁰, sulfate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ²³³, *para*-toluènesulfonate hexahydraté $\text{Fe}(\text{pTS})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ²³³), des peroxydisulfates (d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^{233,238,241}, de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ associé ou non à une quantité catalytique de sulfate de fer (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{236,242}), le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 associé à une quantité catalytique de chlorure de fer (III) FeCl_3 ²³³ voire simplement de l'air en présence d'une quantité catalytique d'ions métalliques²⁴². En particulier, l'utilisation de sels de fer (III) organiques comme le $\text{Fe}(\text{pTS})_3$ est intéressante pour les propriétés non corrosives des matériaux obtenus même si la synthèse est, dans ce cas, plus lente qu'avec des sels inorganiques comme le chlorure FeCl_3 .²⁴²

Dans la perspective de synthétiser un composite contenant, en plus du PEDOT dopé, des nanoparticules métalliques, des sels d'or^{157,158,159}, d'argent¹⁶⁰ ou de palladium¹⁶¹ peuvent également être utilisés comme oxydants, par analogie avec ce qui existe pour les composites de PEDOT-PSS (cf. II.C.4).

Si le solvant choisi est l'eau, il faut permettre aux réactifs de se rencontrer dans le milieu. Dans la synthèse du PEDOT-PSS, le PSS, à côté de son rôle de contre-ion (appelé « dopant » dans ce cas-là) tient également celui de solubilisant. Plus précisément, la solubilisation dans l'eau de l'EDOT, difficile puisque ce dernier y est peu soluble (solubilité de $2,1 \text{ g.L}^{-1}$ ²³⁵), est facilitée par son interaction avec le PSS, qui joue le rôle de surfactant grâce à ses groupes sulfonates hydrophiles et sa chaîne hydrocarbonée et ses noyaux aromatiques, hydrophobes. De même, c'est le PSS qui permet la stabilité de la suspension aqueuse de PEDOT-PSS, grâce à ses sulfonates en excès qui pointent vers l'extérieur des particules gélifiées de PEDOT-PSS en suspension. Dans la synthèse de PEDOT-CSA envisagée, il serait souhaitable que le CSA endossât les mêmes rôles. Toutefois, le CSA est franchement hydrophile (solubilité dans l'eau de 100 g.L^{-1})²⁴³ et l'on peut douter de sa capacité à solubiliser l'EDOT. Par contre, ses charges négatives peuvent bien sûr assurer les liaisons électrostatiques nécessaires à la formation du complexe avec le PEDOT dopé et donc chargé positivement. Du point de vue des oxydants inorganiques, le problème de leur solubilité dans l'eau ne se pose pas. Quant aux sels de fer (III) organiques comme le *para*-toluènesulfonate, amphiphiles, ils peuvent contribuer à la solubilisation de l'EDOT.

Finalement, pour cette dernière raison mais également pour les propriétés non-corrosives du produit formé, l'oxydant qui a été choisi est le $\text{Fe}(\text{pTS})_3$. Il est à noter que si une réaction

rapide était désirée à température ambiante, l'utilisation du chlorure de fer (III) FeCl_3 pourrait peut-être s'avérer plus intéressante, par analogie avec le cas de la synthèse du PEDOT-PSS²³³.

Dans le cas où un composite Métal Np-PEDOT-CSA est visé (Métal Np représentant des nanoparticules de Métal), c'est le chlorure d'or (III) trihydraté $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ qui a été choisi afin de réaliser un composite Au Np-PEDOT-CSA analogue à celui synthétisé avec le PSS et étudié dans ce qui précède (cf. II.C.4).

À partir de la littérature et par analogie avec la synthèse du PEDOT-PSS, nous proposons deux grandes voies de synthèse, appelées ici voie A et voie B, pour synthétiser du PEDOT-CSA à l'aide de l'oxydant Fe(pTS)_3 (Figure 126).

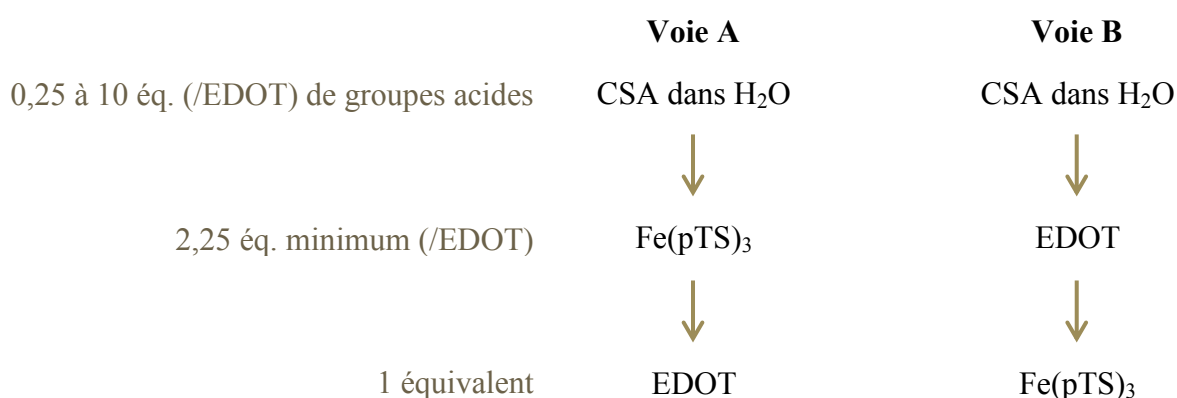


Figure 126. Voies A et B proposées pour la synthèse de PEDOT-CSA.

Dans la voie A^{189,239,242,244}, l'oxydant Fe(pTS)_3 est ajouté à une solution aqueuse de CSA. Après homogénéisation (environ 30 min, à température ambiante ou entre 50 et 80 °C), le réducteur EDOT, pur ou avec de l'eau, est ajouté lentement dans le milieu : c'est à ce moment-là que la synthèse doit démarrer. L'agitation est poursuivie, à température ambiante ou entre 50 et 80 °C, jusqu'à ce que la réaction soit considérée comme finie (suivi UV-visible par exemple puisque le PEDOT dopé absorbe fortement dans le visible et l'infrarouge proche). Les variantes consistent à ajouter dans la solution aqueuse de CSA un acide fort (chlorhydrique HCl ou sulfurique H_2SO_4), pour ajuster le pH et/ou jouer un rôle de catalyseur²¹. De même, le sel de fer peut être ajouté en léger excès par rapport à la stoechiométrie de la réaction avec l'EDOT (2,25 équivalents en fer au minimum)²³³ ou en large excès, auquel cas, un trouble²⁴⁵ voire un franc gel²⁴⁰ pourraient être obtenus comme dans le cas du PEDOT-PSS, par réticulation physique du polyanion avec les ions Fe^{3+} en excès.

La voie B²³⁸ diffère de la voie A en ce sens que cette fois, c'est d'abord l'EDOT qui est ajouté à la solution aqueuse de CSA, puis ensuite l'oxydant : les ordres d'ajout du réducteur et de l'oxydant sont inversés par rapport à la voie A. Ce simple changement peut a priori avoir des répercussions sur les résultats obtenus, pour les raisons de difficulté de solubilisation de l'EDOT évoquées plus haut ou pour des raisons cinétiques, si la transformation se déroule sous contrôle cinétique (le réactif ajouté lentement dans le milieu se trouvant localement en défaut par rapport à l'autre).

3. MÉTHODES : PURIFICATION, ISOLEMENT

Une fois la synthèse réalisée, des étapes de purification, voire d'isolement, dans le cas où l'on veut récupérer un solide, doivent être envisagées.

Dans la synthèse du PEDOT-PSS, pour oxyder au maximum l'EDOT, afin qu'il soit le plus conducteur possible, l'utilisation d'un excès d'oxydant est souhaitable. Cet excès mène toutefois à la formation d'espèces insolubles conduisant à des problèmes de filtration et à la perte de transparence des films déposés.²⁴⁵ Pour éviter cet inconvénient, la synthèse est menée avec un excès d'oxydant mais ensuite, celui-ci est éliminé par simple utilisation de résines échangeuses d'ions.²⁴⁵ Si l'on désire éliminer l'excès d'oxydant à l'issue de la synthèse de PEDOT-CSA, on propose d'utiliser le principe d'échange d'ions, simple et peu onéreux.

Dans la synthèse du PEDOT-PSS, des étapes de centrifugation-redispersion du complexe dans de l'eau mélangée ou non à du méthanol, peuvent également permettre d'éliminer les ions de l'oxydant en excès.¹⁸⁹ Si l'on désire récupérer un solide, la précipitation du complexe dans un mauvais solvant, puis des étapes de filtration-lavage dans l'eau additionnée ou non de méthanol peuvent permettre l'isolement du composé, comme dans le cas du PEDOT-PSS.²⁴¹ Le complexe isolé peut alors être séché.

Dans ce qui suit, seule une étape de centrifugation (20 min à 15000 g et à 20 °C)-redispersion dans l'eau a été parfois réalisée, dans le but de connaître le comportement (nette ségrégation ou non, culot gélifié ou non) des milieux de synthèse obtenus.

4. CARACTÉRISATIONS

a. Caractérisations rapides

Pour l'étude exploratoire réalisée, des méthodes de caractérisations simples et rapides étaient nécessaires.

La première méthode choisie était simplement visuelle. En effet :

- le PEDOT complètement réduit est rouge-violet, avec un pic d'absorption légèrement en-dessous de 500 nm ;²¹
- le PEDOT partiellement dopé (= oxydé) est bleu ;²¹
- le PEDOT totalement dopé est quasiment incolore et absorbe de 800 à 2000-3000 nm avec une absorption polaronique à 860 nm et bipolaronique dans l'IR lointain. Lors de l'oxydation, on observe d'abord le pic polaronique et si l'oxydation est poursuivie, on observe ensuite l'absorption bipolaronique.^{76,104,189}

Par conséquent, l'apparition de la couleur bleue sombre dans le milieu réactionnel a été considérée comme une preuve de la présence de PEDOT partiellement oxydé.

Ensuite, un dépôt liquide du milieu réactionnel étudié a été réalisé sur une lame de verre, suivi d'une étape de séchage sous la sorbonne. Une fois sec, sa résistance carrée a été mesurée à l'aide de l'appareil RChek. Comme, à ce stade, les épaisseurs des dépôts n'ont pas été contrôlées, les mesures obtenues pour plusieurs échantillons ne pouvaient être comparées. Toutefois, cette méthode a permis de sélectionner les échantillons les plus prometteurs. La même manipulation a été réalisée sur un dépôt sec, toujours d'épaisseur non contrôlée, de suspension commerciale de PEDOT-PSS, à titre de référence. Notons que dans les cas où la résistance carrée n'a pas été mesurable car trop élevée, des problèmes de continuité du film étudié pouvaient en être la cause. Autrement dit, cette méthode rapide permet de mettre en lumière les milieux réactionnels bien filmogènes et conducteurs, mais les autres ne doivent pas pour autant être rejetés à l'issue de ce test simple.

b. Caractérisations fines

Spectrométrie UV-visible-NIR

Les enregistrements, entre 190 et 1000 nm puisqu'en solution aqueuse, des spectres UV-visible-NIR des suspensions synthétisées ont permis de vérifier la présence ou non des

absorptions polaronique voire bipolaronique, caractéristiques du PEDOT dopé. Ces enregistrements ont été réalisés avec un appareil Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA). Les films ont été obtenus par dépôt sur un substrat de quartz, utilisé comme référence. Afin d'estimer l'avancement de l'oxydation (dopage) du PEDOT synthétisé, les évolutions des spectres du PEDOT avec l'oxydation ou la réduction sont donnés sur la [Figure 127](#) et la [Figure 128](#) à titre de référence.

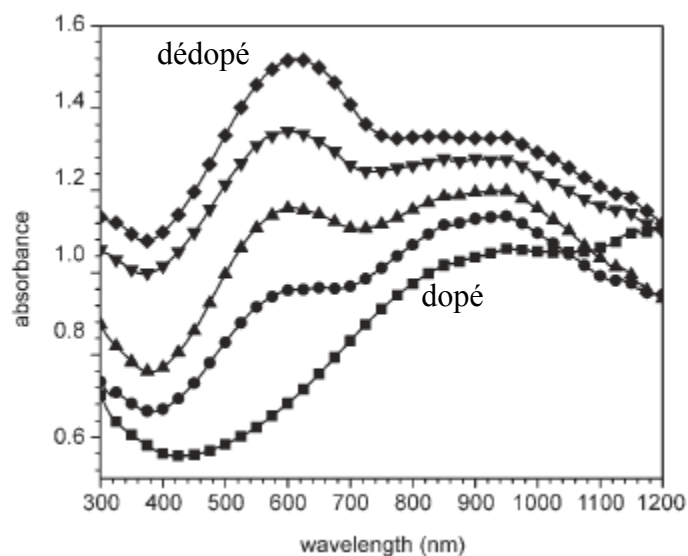


Figure 127. Absorbance entre 300 et 1200 nm de nanofibres de PEDOT : dopées (carrés), réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 5 % (disques) ; réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 10 % (triangles) ; réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 15 % (triangles renversés) et réduites avec une solution aqueuse d'hydrazine 20 % (losanges).¹⁸⁹

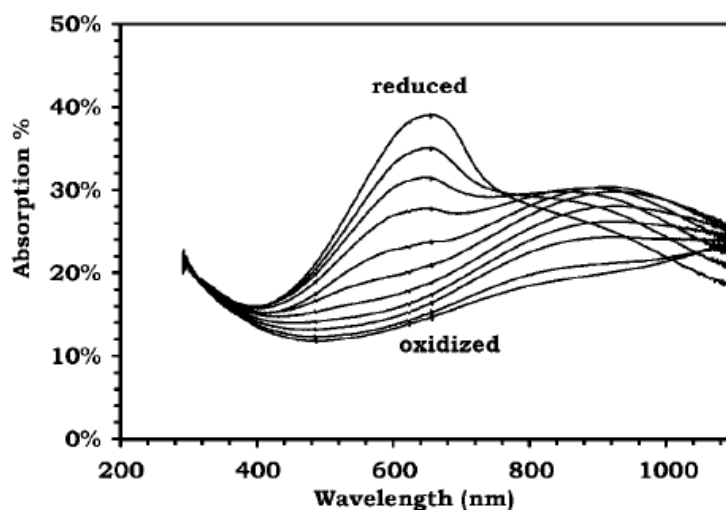


Figure 128. Absorbance entre 200 et 1100 nm de multicouches (lPEI-al-PEDOT)₂₀ : oxydées puis réduites de +0,5 V à -0,5 V (pas : 0,1 V).¹⁰⁴

Microscopie électronique en transmission

Afin de mettre en évidence la présence de nanoparticules d'or, des images de la suspension élaborée avec l'oxydant HAuCl_4 ont été réalisées avec un microscope électronique en transmission de modèle CM200 (Philips). Pour ce faire, la suspension a été déposée sur une grille de cuivre et les images ont été acquises sous une tension d'accélération de 200 kV.

Diffusion dynamique de la lumière

Le diamètre hydrodynamique des nanoparticules d'or fonctionnalisées présentes dans la suspension élaborée avec l'oxydant HAuCl_4 a été mesuré par diffusion dynamique de la lumière à l'aide d'un appareil Vasco (Cordouan Technologies, Pessac, France).

Conductimétrie – méthode à quatre pointes en carré

L'étude fine de la conductivité de films en fonction de la température a été réalisée à l'aide du dispositif à quatre pointes en carré de l'institut FEMTO-ST. Les épaisseurs des films ont été mesurées sur une rayure à l'aide d'un profilomètre.

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

a. Balayage exploratoire des paramètres de synthèse

Un balayage exploratoire de l'influence des paramètres de synthèse suivants a été réalisé (Tableau 12) :

- ordre d'introduction des réactifs (voie A ou B) ;
- quantités globales initiales en réactifs ($\text{Fe(pTS)}_3 + \text{EDOT}$) ;
- quantité initiale d'EDOT ;
- quantité initiale de Fe(pTS)_3 ;
- quantité initiale de CSA ;
- ajout d'acide fort catalyseur ;
- pH initial ;
- dilution initiale des réactifs ;
- température ;
- présence ou non d'ultrasons lors de la synthèse ;
- nature de l'oxydant (Fe(pTs)_3 , H_2O_2 ou HAuCl_4).

L'échantillon A-4, dans lequel aucun EDOT n'a été introduit, est un échantillon-témoin.

Référence	Voie	CSA (mg)	Oxydant	m oxydant (mg)	EDOT (μ L)	H ₂ O (mL)	T* (°C)	US **	pH ***
<i>A-1</i>	A	100,2	Fe(pTS) ₃	68,1	4,3	10			
<i>B-1</i>	B	100,4	Fe(pTS) ₃	68,0	4,3	10			
<i>B-2</i>	B	100,4	Fe(pTS) ₃	331,3	21	10			
<i>B-3</i>	B	10,1	Fe(pTS) ₃	332,1	21	10			
<i>A-2</i>	A	100,2	Fe(pTS) ₃	332,1	21	10			
<i>B-4</i>	B	300,5	Fe(pTS) ₃	332,3	21	10			
<i>B-5</i>	B	100,2	Fe(pTS) ₃	990,0	21	10			
<i>B-6</i>	B	100,1	Fe(pTS) ₃	332,3	21	50			
<i>A-3</i>	A	100,1	Fe(pTS) ₃	333,2	21	10	50		
<i>B-7</i>	B	100,1	Fe(pTS) ₃	99,5	21	10			
<i>B-8</i>	B	100,7	Fe(pTS) ₃	331,5	80	10			
<i>B-9</i>	B	100,3	Fe(pTS) ₃	331,2	5	10			
<i>A-4</i>	A	100,9	Fe(pTS) ₃	331,0	0	10			
<i>A-per-1</i>	A	100,6	H ₂ O ₂ 30%	6 mL	21	10			
<i>A-Au-1</i>	A	99,7	HAuCl ₄	52,7	21	10			
<i>A-5</i>	A	100,1	Fe(pTS) ₃ + HCl conc.	331 + 1 mL	21	10			
<i>A-6</i>	A	100,2	Fe(pTS) ₃	332,6	21	10			0,95
<i>A-7</i>	A	100,2	Fe(pTS) ₃	332,3	21	10			2,58
<i>A-8</i>	A	100	Fe(pTS) ₃	335,4	21	10			11,8
<i>A-9</i>	A	100,3	Fe(pTS) ₃	333,4	21	10	80		
<i>A-10</i>	A	100,1	Fe(pTS) ₃	332,5	21	10	50-5 5		
<i>A-11</i>	A	100,3	Fe(pTS) ₃	331,9	21	10			
<i>A-12</i>	A	100,4	Fe(pTS) ₃	333,7	21	10		oui	

Tableau 12. Synthèses de PEDOT-CSA : synoptique des essais.

* sans précision : température ambiante

** ultrasons : oui si précisé, non sinon

*** si non précisé, pas d'ajustement et pH d'environ 6,5.

Les résultats obtenus suite aux caractérisations rapides de ces échantillons sont résumés dans le Tableau 13 ; les photos des différents échantillons sont données en annexe 4. La résistance carrée d'un film de PEDOT-PSS, obtenu par séchage d'un dépôt de suspension commerciale d'épaisseur non contrôlée, vaut 229 Ω/\square .

Référence	Couleur *	Autres	Présence d'un dépôt *	Stabilité suspension	Résistance carrée ** (Ω/\square)	Réussite globale
A-1	orangé (12 jours)	---	---	---	---	non
B-1	orangé (12 jours)	---	---	---	---	non
B-2	léger vert (2 h 30) bleu (2 jours)	gel sur les parois, culot de centrifugation mobile	oui (2 jours)	non		oui
B-3	RAS sauf grain bleu sur barreau aimanté (15 min) bleu (2 jours)	---	oui (2 jours)	non	---	oui
A-2	léger vert (1 h) bleu (3 jours)	culot de centrifugation mobile	non (3 jours) oui (10 jours)	non	1300 (NB : surnageant 1 : 24,2)	oui
B-4	jaunâtre (1 h 20) bleu (3 jours)	gel sur les parois, culot de centrifugation gélifié	non (3 jours) oui (10 jours)	non	NM	oui
B-5	bleu vert (1 h 15) bleu (3 jours)	culot de centrifugation avec gros grains solides	oui (3 jours)	NON	NM car film discontinu	oui
B-6	jaunâtre (1 h) bleu (3 jours)	gel sur les parois, culot de centrifugation un peu gélifié	oui (3 jours)	non	NM	oui

Référence	Couleur *	Autres	Présence d'un dépôt *	Stabilité suspension	Résistance carrée ** (Ω/\square)	Réussite globale
A-3	bleu (17 h) bleu (2 jours)	---	oui (2 jours)	non		oui
B-7	léger bleu (17 h) bleu (2 jours)	moins rapide que B-8	oui (2 jours)	non	2,7	oui
B-8	léger bleu (17 h) bleu (2 jours)	moins rapide que A-3	oui (2 jours)	non	11,8	oui
B-9	léger bleu (17 h) bleu (2 jours)	moins rapide que B-8	oui (2 jours)	non	NM	oui
A-4	jaunâtre (7 mois)	---	---	---	NM	non
A-per-1	incolore (7 mois)	---	---	---	NM	non
A-Au-1	bleu (5 min)	---	non (7 mois)	oui	29,7	oui
A-5	bleu (5 jours)	---	non (6 jours)	non	NM	oui
A-6	bleu (17 h)	---	non (7 mois)	oui	NM	oui
A-7	bleu (17 h)	---	oui (1 jour)	non	4,4	oui
A-8	bleu (17 h)	---	non (1 jour) oui (2 jours)	non	NM	oui
A-9	bleu (15 min)	---	oui (1 h 50)	non	30,2	oui
A-10	bleu (25 min)	---	oui (1 h 50)	non		oui
A-11	jaunâtre (1 h 10) bleu (21 jours)	---	oui (21 jours)	non	71,4	oui
A-12	bleu-vert (1 h 10) bleu (21 jours)	---	oui (21 jours)	non	241,6	oui

Tableau 13. Synthèses de PEDOT-CSA : synoptique des résultats (cf. aussi annexe 4).
 * au moment de l'observation à t ; ** NM : non mesurable (trop grande) ; --- non mesuré.

L'influence de l'ordre d'introduction des réactifs (voie A ou B) est étudiée en comparant l'échantillon A-1 et l'échantillon B-1 ou encore l'échantillon B-2 et l'échantillon A-2. Les caractérisations simples réalisées ne montrent pas de différence significative entre les deux voies de synthèse (Tableau 13). Par contre, les spectres UV-visible-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants des échantillons B-2 et A-2 montrent que l'oxydation semble être plus efficace lorsque la voie A est empruntée (Figure 129). En effet, dans ce cas, l'absorption continue de croître au-delà de 800 nm alors qu'elle décroît si la synthèse est réalisée selon la voie B. Ceci est caractéristique d'un dopage plus fort lorsque la voie A est empruntée (Figure 127 et Figure 128).^{104,189} La plus grande oxydation observée lorsque l'EDOT est peu à peu introduit dans une solution contenant l'oxydant peut s'interpréter dans le cadre d'un contrôle cinétique du processus. Lorsqu'il est ajouté à la solution, le réducteur se trouve en défaut par rapport à l'oxydant : l'oxydation est ainsi plus poussée que lorsque c'est l'oxydant qui est ajouté à la suspension d'EDOT (même si au final, l'oxydant est introduit en excès dans les deux cas). Notons qu'on ne peut exclure un effet du CSA. Selon la voie B, le CSA pourrait entourer la majeure partie de l'EDOT peu soluble dans l'eau, ralentissant ainsi l'accès de l'oxydant ajouté ensuite. Selon la voie A, l'oxydant devrait être plus libre et donc d'un accès facile pour l'EDOT ajouté. Bien entendu, les cinétiques des différents transferts de phase devraient être étudiées plus spécifiquement pour pouvoir interpréter plus avant les observations faites. Quoiqu'il en soit, au vu des résultats obtenus, les derniers essais de l'étude exploratoire (bas du Tableau 12) ont été réalisés en voie A seulement. En effet, si le dopage du PEDOT augmente dans le surnageant, on peut supposer que ce résultat est extrapolable à tout l'échantillon, et que donc, son caractère conducteur augmente également. Enfin, la Figure 129 montre également que le spectre du produit synthétisé selon la voie A est analogue à celui observé pour une suspension commerciale de PEDOT-PSS, dans le domaine spectral étudié.

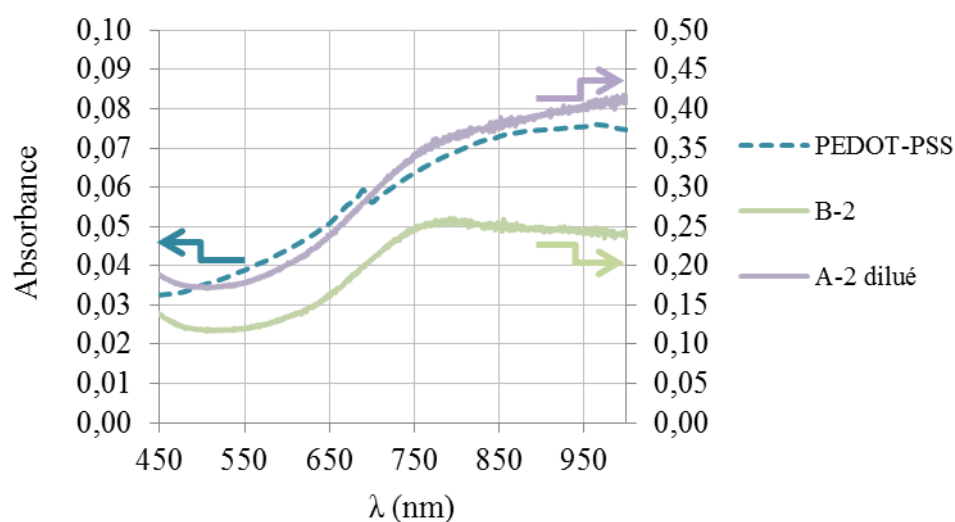


Figure 129. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de l'ordre d'introduction des réactifs. Échantillon A-2 (voie A) : filtrat sur filtre 0,45 μ m du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon B-2 (voie B) : filtrat sur filtre 0,45 μ m du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel. Le spectre d'une suspension aqueuse diluée de PEDOT-PSS est donné à titre de comparaison.

L'influence de la quantité globale d'oxydant et de réducteur se déduit de la comparaison des échantillons B-1 et B-2. On voit que si cette quantité est trop faible, aucune coloration n'apparaît dans un délai raisonnable (Tableau 13). Ce comportement peut s'expliquer par des considérations là encore cinétiques (vitesse faible car faible concentration des réactifs intervenant dans la loi de vitesse) mais également par des considérations thermodynamiques (même avec un rendement de 100 %, quantité de produits formés faible puisque quantités initiales faibles).

L'influence de la quantité d'EDOT, réducteur de la réaction, est issue de la comparaison des échantillons B-9, B-2 et B-8, dans l'ordre croissant des quantités d'EDOT introduites. La couleur bleue apparaît plus tardivement lorsque la quantité d'EDOT est plus faible, la cinétique de la réaction dépend de la concentration en EDOT (Tableau 13). Au bout de 2 jours, la quantité de dépôt observable est plus importante si la quantité initiale d'EDOT est plus importante. Par ailleurs, les spectres des surnageants des milieux réactionnels des trois échantillons, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, sont donnés sur la Figure 130.

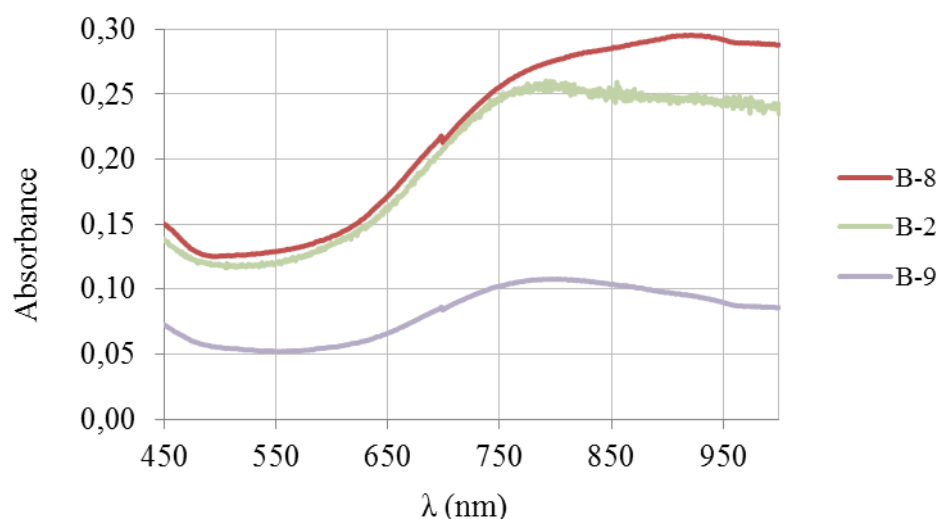


Figure 130. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la quantité relative d'EDOT. Échantillon B-9 (moins d'EDOT) : surnageant du milieu réactionnel après décantation ; échantillon B-2 (plus d'EDOT) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-8 (encore plus d'EDOT) : surnageant du milieu réactionnel après décantation.

On observe que si la quantité d'EDOT est trop faible (B-9), le rendement en PEDOT dans le surnageant est limité, puisque l'absorption entre 450 et 1000 nm est plus faible que lorsque cette quantité est la plus élevée (B-8). Ceci est cohérent avec le fait que l'EDOT soit le réactif limitant. Par ailleurs, lorsque l'EDOT est introduit en plus grande quantité (B-8), l'absorption au-delà de 800 nm est plus prononcée, indiquant une oxydation plus forte du PEDOT formé. Ceci est a priori surprenant puisqu'on aurait pu penser que l'excès d'EDOT serait en défaveur de cette plus forte oxydation, le rapport EDOT/oxydant étant plus fort. Cette considération, de nature thermodynamique, se trouvant en défaut, là encore, le contrôle du système est vraisemblablement cinétique.

L'influence de la quantité de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$, oxydant de la réaction, est issue de la comparaison des échantillons B-7, B-2 et B-5, dans l'ordre croissant des quantités de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$ introduites. On observe dans ce cas que si la quantité de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$ est importante (B-5), ce sont des grains

solides macroscopiques, tombant au fond du flacon et aisément filtrables, qui sont formés (Tableau 13). Dans ce cas, la stabilisation par le CSA, envisagée a priori, n'a pas lieu. En effet, les grains formés ont un aspect macroscopique identique à celui obtenu lors d'une synthèse-témoin de PEDOT réalisée en l'absence de CSA. Autrement dit, même si le matériau obtenu devait posséder des propriétés de conduction intéressantes, sa mise en forme ne serait pas plus aisée que celle du PEDOT seul. Les spectres, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants des milieux réactionnels des trois échantillons sont donnés sur la Figure 131.

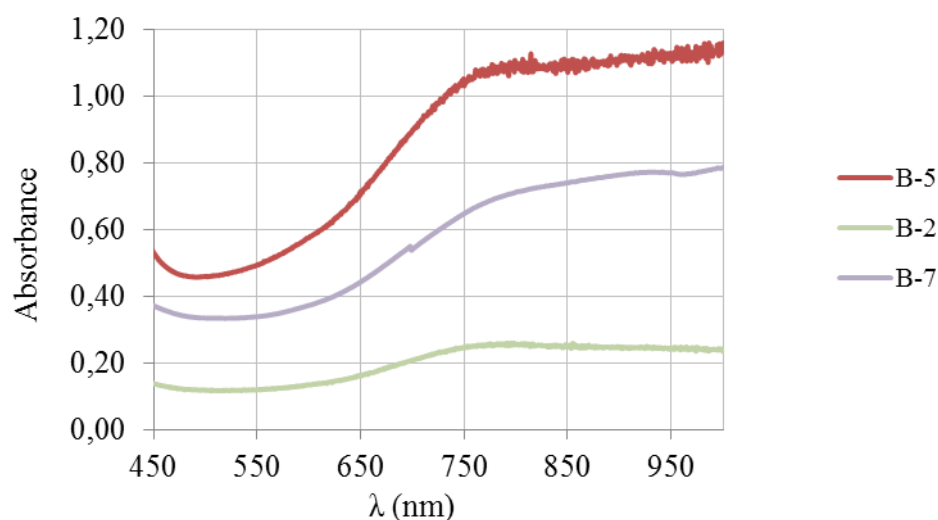


Figure 131. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la quantité relative de Fe(pTS)_3 . Échantillon B-7 (moins de Fe(pTS)_3) : filtrat sur filtre $0,45\ \mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-2 (plus de Fe(pTS)_3) : filtrat sur filtre $0,45\ \mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-5 (encore plus de Fe(pTS)_3) : surnageant du milieu réactionnel après décantation.

L'absorption au-delà de 800 nm, indicatrice d'une augmentation de l'oxydation du PEDOT, n'évolue pas clairement avec la quantité initiale d'oxydant, contrairement à ce à quoi on pouvait s'attendre (à savoir une augmentation de l'oxydation avec la quantité d'oxydant).

L'influence de la quantité de CSA peut s'évaluer par comparaison des échantillons B-3, B-2 et B-4, dans l'ordre croissant de la quantité de CSA introduite. Conformément à ce qui pouvait être attendu, plus la quantité de CSA augmente, plus la suspension semble stabilisée et, très clairement, plus le matériau est obtenu sous forme d'un gel (la comparaison de l'aspect des culots de centrifugation des échantillons B-2 et B-4 le montre parfaitement) (Tableau 13). La comparaison des spectres UV-visibles-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants des échantillons B-2 et B-4 (Figure 132) montre, par contre, que la quantité de CSA ajoutée n'a pas d'influence sur l'état d'oxydation du PEDOT formé.

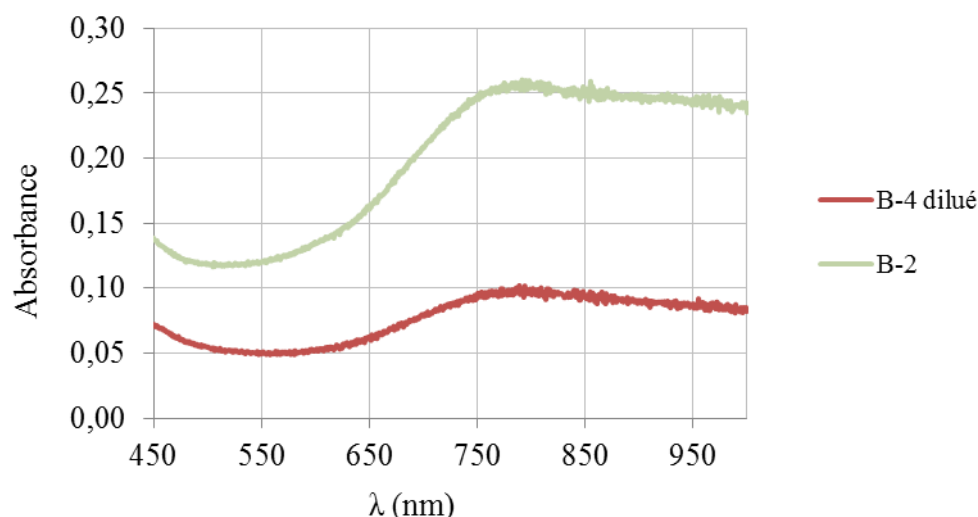


Figure 132. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la quantité relative de CSA. Échantillon B-2 (moins de CSA) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-4 (plus de CSA) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué.

L'influence de l'ajout d'acide fort en plus des autres réactifs, déduite de l'étude des échantillons A-2 (sans HCl ajouté) et A-5 (avec HCl ajouté), n'est pas visible à l'aide des caractérisations les plus simples (Tableau 13). Une étude cinétique plus fine (évolution strictement parallèle de deux échantillons) pourrait peut-être mettre en évidence un rôle catalytique que d'aucuns ont pu observer dans le cas de la synthèse de PEDOT-PSS.²¹ Par ailleurs, la comparaison des spectres UV-visibles-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants de ces deux échantillons montre (Figure 133) qu'il vaut mieux ne pas ajouter d'acide chlorhydrique puisque cet ajout diminue l'absorption relative au-delà de 800 nm et, donc, l'oxydation et le pouvoir conducteur du PEDOT formé.

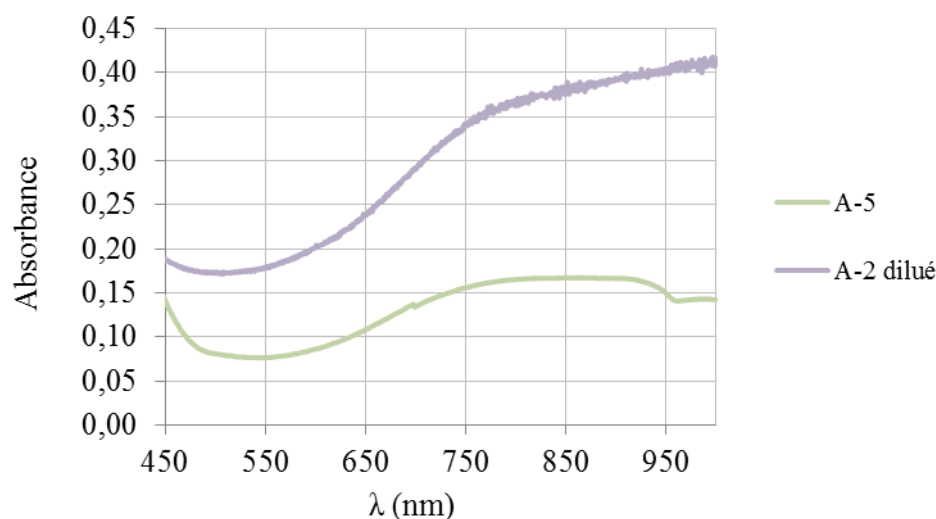


Figure 133. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence d'un ajout d'acide fort. Échantillon A-2 (sans HCl ajouté) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-5 (avec HCl ajouté) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.

L'influence du pH de la solution a été étudiée à l'aide des échantillons A-6 (ajustement à 0,95 en début de synthèse), A-7 (ajustement à 2,58 en début de synthèse), A-2 (pH à 6,5 sans ajustement) et A-8 (ajustement à 11,8 en début de synthèse). Une claire stabilité de la suspension est obtenue en solution très acide (Tableau 13). Mais si l'influence du pH semble réelle sur la stabilité de la solution obtenue, aucune tendance nette sur l'influence du pH ne peut être dégagée des caractérisations simples réalisées. La comparaison des spectres UV-visible-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants de ces échantillons (Figure 134) mène à la même conclusion.

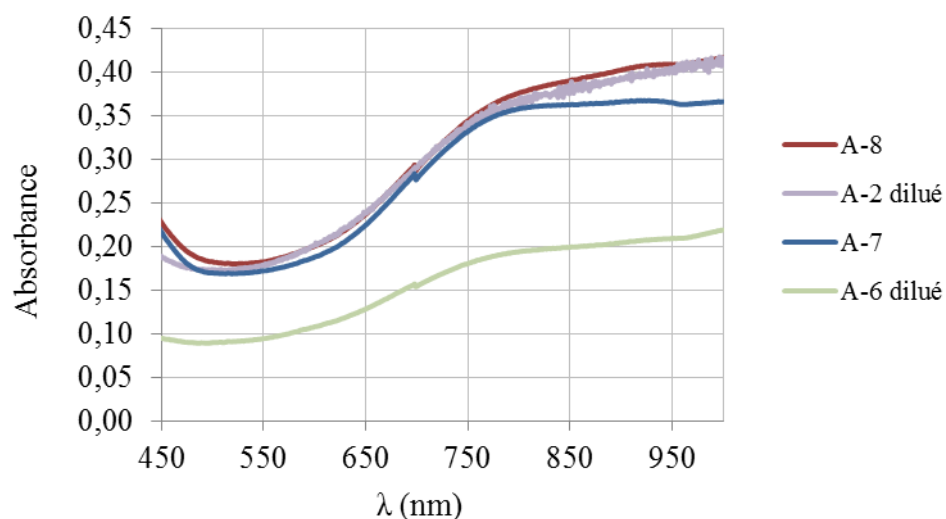


Figure 134. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence du pH initial. Échantillon A-6 (pH = 0,95) : surnageant après décantation du milieu réactionnel, dilué; échantillon A-7 (pH = 2,58) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; A-2 (pH = 6,5) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-8 (pH = 11,2) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.

L'influence de la dilution de l'ensemble des réactifs a été étudiée au travers des échantillons B-2, moins dilué, et B-6, plus dilué. Aucune influence de ce paramètre ne peut être dégagée des caractérisations simples effectuées, dans la gamme de dilution étudiée (Tableau 13). Par contre, la comparaison des spectres UV-visible-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants des deux échantillons (Figure 135) montre qu'une trop grande dilution ne favorise pas la présence de PEDOT dans le surnageant.

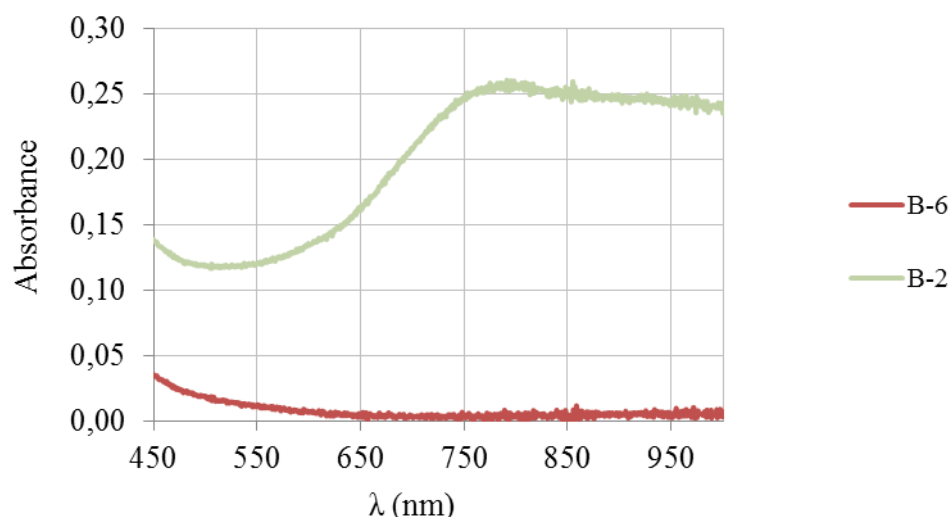


Figure 135. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la dilution. Échantillon B-2 (sans dilution initiale des réactifs) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel ; échantillon B-6 (avec dilution initiale des réactifs) : filtrat sur filtre 0,45 μm du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel.

L'influence de la température du milieu réactionnel lors de la synthèse peut être étudiée en comparant les échantillons A-2 (ambiante) et A-3 (50 °C) ou encore les échantillons A-11 (ambiante), A-10 (50-55 °C) et A-9 (80 °C). L'influence cinétique de la température est très claire (Tableau 13 et annexe 4) et conforme à ce qui est observé pour des réactions chimiques non en milieu biologique : plus la température augmente, plus la vitesse de réaction augmente, comme en atteste l'apparition plus rapide de la couleur bleue dans le milieu réactionnel. Au bout de seulement 15 min, le milieu réactionnel est d'un franc bleu sombre lorsque la réaction est réalisée à 80 °C alors qu'à température ambiante, aucun changement notable de coloration par rapport à l'état initial n'est perceptible au bout de 70 min de réaction. Les spectres UV-visible-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants des trois échantillons sont donnés sur la [Figure 136](#).

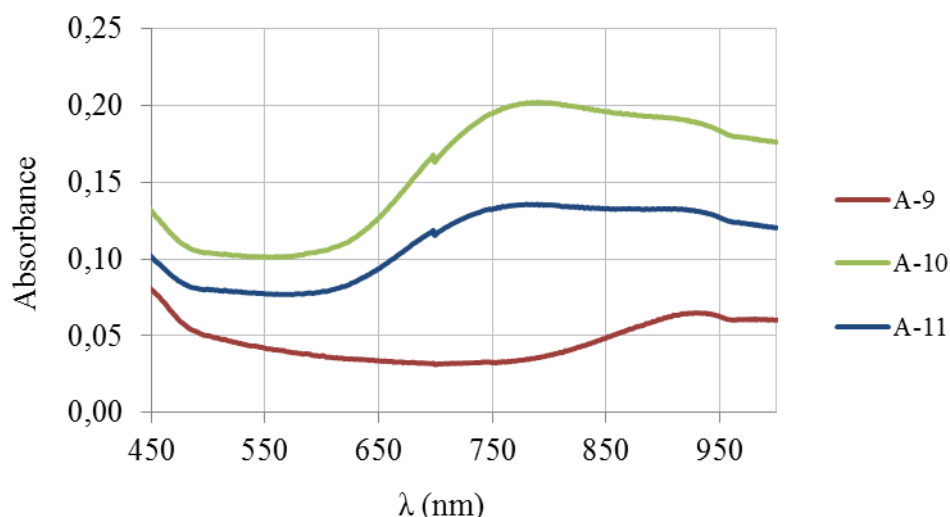


Figure 136. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de la température. Échantillon A-11 (ambiante) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; échantillon A-10 (50-55 °C) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; échantillon A-9 (80 °C) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.

On observe que la température lors de la synthèse a une influence sur le produit formé : lorsqu'elle est élevée (80 °C), le spectre du surnageant est différent de ceux obtenus à plus basse température, entre l'ambiante et 50-55 °C : à température élevée, on n'observe qu'un pic à 940 nm alors qu'à plus faible température, on en observe deux, l'un à 940 nm et l'autre à 800 nm. De plus, à l'ambiante, le pic à 940 nm est de taille analogue à celui à 800 nm alors qu'à 50-55°C, le pic à 800 nm est nettement plus intense. Une étude plus fine de l'effet de température est indispensable pour savoir quel cas serait le plus favorable. Mais a priori, un travail à 80 °C semblerait le plus intéressant puisque combinant une réaction très rapide avec un dépôt conducteur.

L'influence de la réalisation de la synthèse en présence ou en absence d'ultrasons est visible grâce à la comparaison des échantillons A-11 (sans ultrasons) et A-12 (avec ultrasons). La synthèse est plus rapide en présence d'ultrasons (Tableau 13 et annexe 4). Les résistances carrées obtenues pour les deux échantillons obtenues ne sont pas les mêmes mais on rappelle que les épaisseurs des deux échantillons n'étant a priori pas les mêmes, ces valeurs des résistances carrées ne doivent pas être comparées. Toutefois, à l'aune des spectres UV-visible-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants des deux échantillons, la présence d'ultrasons semble aboutir à un PEDOT moins oxydé (Figure 137), ce qui n'est pas forcément intéressant. Là encore, une étude plus fine de l'influence de ce paramètre permettrait de conclure.

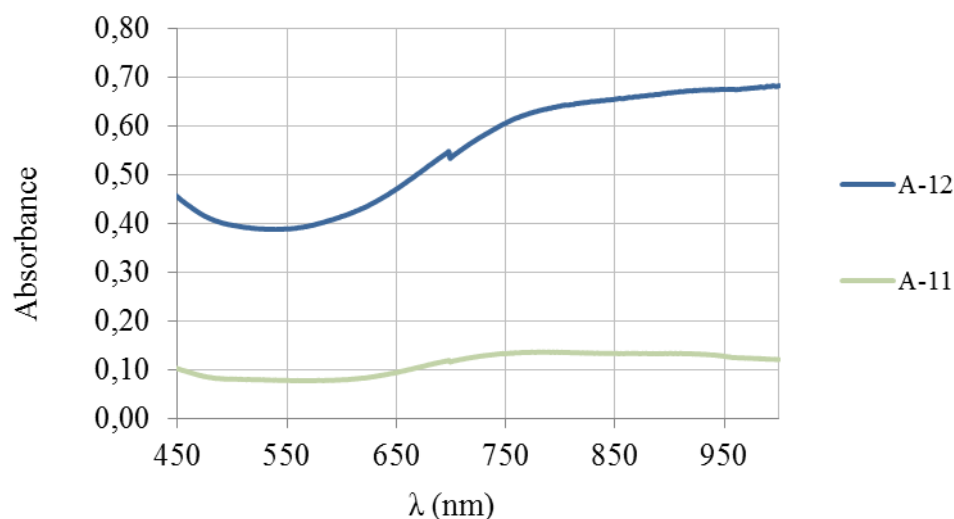


Figure 137. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence des ultrasons. Échantillon A-11 (sans ultrasons) : surnageant après décantation du milieu réactionnel ; échantillon A-12 (avec ultrasons) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.

Enfin, le changement d'oxydant exerce une claire influence sur le déroulement de la synthèse. Tout d'abord, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène (échantillon A-per-1) à la place de Fe(pTS)_3 (échantillon A-2) est à éviter : aucun changement de couleur n'a été perceptible dans le milieu réactionnel ([Tableau 13](#)). Dans les conditions employées, la synthèse n'a pas fonctionné. Par contre, l'utilisation de HAuCl_4 (échantillon A-Au-1) a été couronnée d'un franc succès : la synthèse est dans ce cas très rapide (la plus rapide de toutes celles réalisées) et ce, même à température ambiante. De plus, la suspension obtenue est stable : 7 mois après, seule une très faible décantation est observable. Enfin, la conduction observée pour le dépôt est claire, dépôt réalisé à partir d'une suspension aux bonnes propriétés filmogènes. Les spectres UV-visible-NIR, mesurés 7 mois après le début de la synthèse, des surnageants de ces échantillons sont donnés sur la [Figure 138](#).

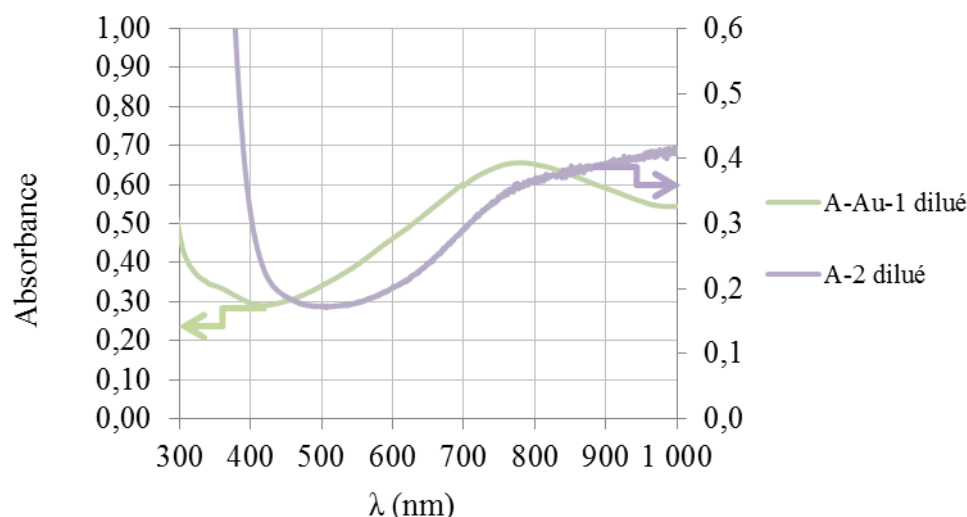


Figure 138. Absorbance entre 450 et 1000 nm des milieux de synthèse PEDOT-CSA : influence de l'oxydant. Échantillon A-2 (avec $\text{Fe}(\text{pTS})_3$) : filtrat sur filtre $0,45 \mu\text{m}$ du surnageant après une centrifugation du milieu réactionnel, dilué ; échantillon A-Au-1 (avec HAuCl_4) : surnageant après décantation du milieu réactionnel.

On observe que l'absorption de l'échantillon obtenu à partir de l'oxydation à l'or démarre à des longueurs d'ondes plus faibles (vers 400 nm) que celle des échantillons obtenus avec l'oxydant ferrique. Même si ce pic n'est pas résolu, on peut supposer que ceci peut s'expliquer par la présence d'un pic dû à l'absorption plasmonique des nanoparticules d'or, formées par la réduction de l'or concomitante à l'oxydation de l'EDOT. La présence de ces nanoparticules d'or a été confirmée (cf. IV.B.5.b.2). On peut également observer que dans ce cas, l'absorption diminue au-delà de 800 nm, indiquant que le PEDOT n'est pas fortement dopé. Les conditions opératoires, et en particulier les proportions d'oxydant et de réducteur, devront être optimisées pour améliorer ceci.

En conclusion, bien des échantillons synthétisés sont conducteurs : la synthèse de PEDOT en présence de CSA est possible.

Les conditions optimales, par rapport aux essais réalisés, comprennent une synthèse selon la voie A (réducteur EDOT ajouté dans la solution d'oxydant) dans les conditions suivantes :

- entre 0,8 et 2,5 équivalents de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$
- pour l'équivalent d'EDOT de « concentration » environ $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (légèrement au-dessus de la solubilité dans l'eau de l'EDOT),
- une fraction massique dans l'eau en CSA comprise entre 0,1 % et 3 % en fonction de l'état physique visé (suspension plus ou moins gélifiée),
- sans ajout supplémentaire d'acide fort et à température plus élevée que l'ambiante ($50\text{-}55^\circ\text{C}$ voire 80°C), au moins pour des raisons cinétiques.

Dans quelques cas, le milieu réactionnel a été obtenu sous forme d'une suspension stable sur plusieurs mois (très faible décantation au bout de 7 mois) (A-6 et A-Au-1). Dans les autres cas, une décantation a pu être observée dans les quelques jours qui ont suivi le début de la synthèse. Dans tous les cas, une claire stabilisation du produit formé est obtenue grâce à la présence du CSA. En effet, mis à part un cas (B-5, excès de $\text{Fe}(\text{pTS})_3$), on n'obtient pas l'EDOT sous forme de grains bleus solides donc très peu solubles, comme en l'absence de CSA. On peut ainsi en conclure que le CSA remplit très certainement un rôle de stabilisant analogue à celui rempli par le PSS dans le PEDOT-PSS.

b. Étude privilégiée de certains échantillons prometteurs

b.1. PEDOT-CSA

Les conductivités de films, déposés sur des lames de verre et séchées à l'air sous une sorbonne, des mélanges de synthèse de PEDOT-CSA A2, A6, A9, A11 et A12 ont été déterminées par méthode à quatre pointes en carré. Pour les échantillons A2, A6, A9 et A12, aucune mesure n'a pu être réalisée avec un contact ohmique satisfaisant. L'évolution de la conductivité de l'échantillon A11 en fonction de la température est donnée sur la [Figure 139](#). Dans ce cas, le contact ohmique a été très satisfaisant (coefficient de corrélation ohmique valant 1,00 pour presque toutes les mesures réalisées).

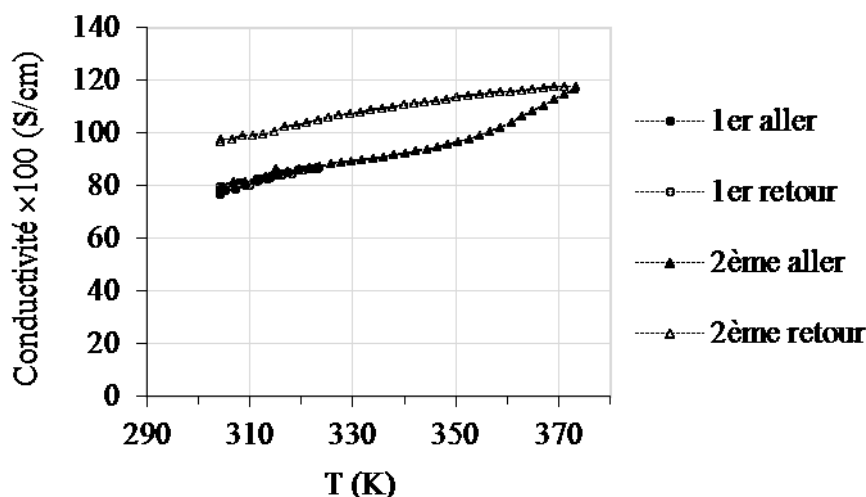


Figure 139. Conductivité en fonction de la température d'un film du milieu de synthèse A11 de PEDOT-CSA, déposé sur un substrat de verre. Disques pleins : chauffage de 300 à 323 K ; disques vides : refroidissement de 323 à 300 K ; triangles pleins : chauffage de 300 à 373 K ; triangles vides : refroidissement de 373 à 300 K. Les courbes tracées servent uniquement de guide pour l'œil.

La conductivité du film de PEDOT-CSA A11, obtenue avant tout chauffage, vaut 0,7 S/cm à température ambiante. Cette valeur est calculée à partir de l'épaisseur de l'échantillon et des mesures de résistances (cf. Annexe 1.G). L'épaisseur du film a été rapidement mesurée par profilométrie (29,4 μm) et demanderait confirmation par une mesure AFM, en particulier pour s'assurer que le matériau, a priori plus ou moins gélifié, n'a pas été déformé par la mesure profilométrique. Elle possède toutefois le bon ordre de grandeur puisqu'à partir de la valeur de la résistance carrée de l'échantillon (cf. IV.B.5.a) et de l'épaisseur profilométrique, l'équation (63) donne une valeur de 4,8 S/cm pour la conductivité de l'échantillon. Par conséquent, la conductivité de cet échantillon est au moins aussi élevée que celle des films obtenus à partir du PEDOT-PSS commercial (cf. II.C.2.a.4.5).

Comme le montre la superposition des courbes « 1^{er} aller », « 1^{er} retour » et « 2^{ème} aller », l'évolution de la conductivité avec la température est renversable tant que l'on reste dans le domaine situé entre 300 et 323 K. Si par contre, le matériau est chauffé jusqu'à 373 K, puis refroidi, la conductivité est plus importante lors du refroidissement-retour que lors du chauffage-aller. Ce phénomène d'hystérèse est analogue à celui observé dans le cas du PEDOT-PSS^{142,123}. Il ne peut toutefois pas être interprété à l'aide des seules expériences réalisées. Sur chacun des quatre chemins empruntés, la conductivité augmente avec la température : le matériau synthétisé est donc un semi-conducteur.

La modélisation de l'évolution de la conductivité de cet échantillon en fonction de la température a été réalisée de la même manière qu'en II.C.2.a.4.5. En fonction du chemin étudié (parmi les quatre disponibles), les résultats ne sont pas les mêmes. L'échantillon semble donc se transformer structuralement lors de ces opérations. Il serait intéressant de savoir si cette transformation peut se stabiliser après quelques cycles.

Par conséquent, l'un au moins des échantillons synthétisés s'avère très intéressant et remplit le cahier des charges initial. Son étude mérite d'être poursuivie, aussi bien d'un point de vue de sa caractérisation structurale que du point de vue de sa biocompatibilité.

b.2. Au Np-PEDOT-CSA

La suspension A-Au-1, obtenue avec un oxydant à l'or est la suspension la plus prometteuse : elle est stable (peu de décantation au bout de 7 mois), filmogène et clairement conductrice.

Les images d'un dépôt sur une grille de cuivre de cette suspension, 10 jours après le démarrage de la synthèse, et obtenues au microscope électronique à transmission sont données sur la [Figure 140](#).

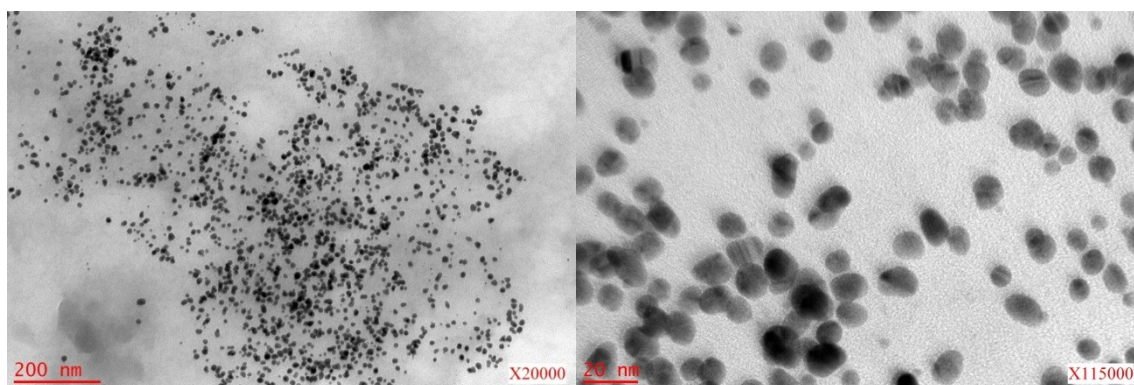


Figure 140. Images au MET d'un dépôt de suspension de Au Np-PEDOT-CSA : échelle (en rouge) de 200 nm (à gauche) et de 20 nm (à droite).

Dans ces clichés, on peut observer des particules fortement contrastées : il s'agit des nanoparticules d'or formées par réduction de l'acide chloraurique HAuCl_4 . Leur présence est ainsi confirmée, après avoir été suggérée par l'étude en spectrométrie UV-visible-NIR réalisée (cf. IV.B.5.a).

De plus, on observe que ces particules sont légèrement ellipsoïdales et relativement monodisperses. Le diamètre de ces particules, mesuré à partir des clichés TEM, est estimé à 9 ± 2 nm.

Enfin, on observe que les particules sont individualisées, avec très peu d'agrégats. Autrement dit, ces particules sont stabilisées par la présence dans le milieu de synthèse de CSA et/ou de PEDOT. Notons que la couronne de stabilisation adsorbée sur les nanoparticules d'or n'est pas contrastée, contrairement à ce qui pouvait être observé dans le cas des nanoparticules d'or obtenues lors de la synthèse conjointe de PEDOT-PSS (cf. II.C.4).

L'étude complémentaire du milieu réactionnel en DLS a également été entreprise, après dilution. On obtient un diamètre hydrodynamique moyen de 17 ± 3 nm. Cette valeur est plus importante que celle obtenue par TEM. En TEM, seules les nanoparticules d'or conductrices sont visibles (il a été vérifié dans les mêmes conditions que le PEDOT-PSS seul ne présentait pas de contraste) et c'est leur diamètre qui est mesuré. En DLS, le diamètre hydrodynamique mesuré comprend non seulement le cœur en or mais également l'éventuelle couronne d'espèces adsorbées sur l'or. On peut ainsi estimer l'épaisseur de cette couronne à environ 4 nm. La méthode ne permet, par contre, pas d'identifier ces espèces adsorbées. Au vu des

réactifs utilisés lors de la synthèse, on peut toutefois supposer qu'elle contient du PEDOT dopé et/ou du CSA.

Une mesure de conductivité par la méthode des quatre pointes en carré a été réalisée sur un film de ce matériau, déposé sur du verre, mais le non-contact entre les électrodes et l'échantillon a empêché toute mesure. D'autres échantillons devront être préparés pour poursuivre l'étude.

6. CONCLUSION

En fonction des objectifs visés, plusieurs des essais réalisés pour synthétiser du PEDOT-CSA sont intéressants puisque les échantillons obtenus présentent de la conduction. Pour l'un d'eux, au moins, elle égale celle obtenue à partir du PEDOT-PSS commercial. Dans la plupart des cas, l'espèce conductrice existe sous forme d'un complexe peu stable qui décante dans la semaine qui suit son élaboration. Toutefois, dans bien des cas, la suspension est stable sur un ou deux jours, ce qui peut être suffisant dans le cas d'une utilisation dans ce laps de temps. Enfin, lorsque le milieu réactionnel initial est fortement acidifié (A-6), la suspension est stable pendant plusieurs mois.

Dans le cas de la synthèse d'un composite Au Np-PEDOT-CSA, la suspension obtenue possède de remarquables propriétés. Elle est, en effet, stable sur plus de 7 mois (seule une faible décantation a été observée), filmogène et conductrice. De plus, les nanoparticules d'or sont relativement monodisperses.

Après cette étude exploratoire, les travaux restant à réaliser sont nombreux.

Dans le cas des milieux réactionnels sans or, la mise au point des étapes de purification doit être poursuivie. Il est à noter que les milieux purifiés pourront présenter des stabilités meilleures que les milieux bruts, puisque débarrassés d'ions fer (III) en excès pouvant réaliser des réticulations électrostatiques entre les chaînes de CSA.

Puis, la nature exacte de l'espèce qui se forme et qui contient du PEDOT reste à préciser. S'il s'agit effectivement d'un complexe avec le CSA, la mise en évidence des liaisons qui en sont responsables serait intéressante. Dans le même ordre d'idée, il serait essentiel de caractériser le composite Au Np-PEDOT-PSS pour expliquer la stabilisation de la suspension obtenue.

Ensuite, la possibilité d'amélioration de la conductivité des films de PEDOT-CSA grâce à l'ajout d'un dopant secondaire (solvant à haut point d'ébullition et biocompatible, par exemple le glycérol) devra être étudiée, par analogie aux phénomènes observés dans le cas du PEDOT-PSS⁴⁹.

Enfin, l'applicabilité, pour les milieux réactionnels obtenus, de la construction de films selon la méthode 2-en-1 serait des plus intéressantes. C'est ce qui a été testé dans un cas, pour clore ce travail.

C. FILMS 2-EN-1 DU COMPOSITE AU NP-PEDOT-CSA

1. MATÉRIEL

Le composite utilisé pour construire les films a été synthétisé selon le protocole décrit en IV.B.5.a. Le poly(éthylèneimine) branché (bPEI) en solution aqueuse ($M_w \sim 750000 \text{ g.mol}^{-1}$; 50 % (w/v) dans H_2O) a été acheté chez Aldrich et a été utilisé tel quel. L'eau utilisée comme solvant dans toutes les expériences a été purifiée par osmose inverse (Millipore Elix system, min. $5 \text{ M}\Omega.\text{cm}$, max. $15 \text{ M}\Omega.\text{cm}$). Les lames de quartz ont été achetées chez Hellma (Paris, France).

Une tournette d'étalement TP6000 associée à son contrôleur CT60 (Karl Suss, Saint Jeoire, France) a été utilisée pour la préparation des films.

2. MÉTHODES

Préparation des substrats

Les substrats en quartz ont été rincés trois fois à l'aide d'un mélange diéthyléther/éthanol 70/30 v/v, puis séchés à l'aide d'un jet d'azote.

Système d'amorçage (bPEI)₁

Comme décrit par ailleurs¹⁰⁶, les dépôts 2-en-1 de complexes de PEDOT-PSS nécessitent parfois, en fonction du substrat choisi, l'ajout intermédiaire d'un système d'amorçage entre ce substrat et le film à déposer. La nécessité, ou non, d'un dépôt intermédiaire de bPEI entre le substrat de quartz et le film de Au Np-PEDOT-CSA a ainsi été testée.

Pour ce faire, une solution aqueuse à 0,6 mg/mL de bPEI chargé positivement ($pK_a=8,2-8,3^{114}$), obtenue après passage aux ultrasons pendant 15 min, a été déposée sur toute la surface de la lame de quartz chargée négativement en surface et l'échantillon a été immédiatement mis en rotation dans la tournette d'étalement pendant 30 s, à 5000 tr/min et avec une accélération initiale de 5000 (tr/min)/s. Le système d'amorçage ainsi formé est noté (bPEI)₁.

Films (Au Np-PEDOT-CSA)_n

La suspension de Au Np-PEDOT-CSA a été déposée manuellement sur toute la surface de la lame de quartz, recouverte ou non du système d'amorçage. Puis, l'échantillon a été immédiatement mis en rotation dans la tournette d'étalement pendant 30 s, à 5000 tr/min et avec une accélération initiale de 5000 (tr/min)/s. Le processus a été recommencé n fois, n désignant le nombre de dépôts successifs. Le film ainsi obtenu est noté (bPEI)₁ (Au Np-PEDOT-CSA)_n selon la nomenclature introduite en II.B.1.

Films (PEDOT-PSS)_n

La fabrication de ces films est décrite en II.B.1.

3. CARACTÉRISATION

Spectrométrie UV-visible-NIR

Les spectres UV-visible-NIR des échantillons ont été acquis avec un appareil Lambda 750 (Perkin Elmer, Shelton, USA). Les films ont été déposés sur un substrat de quartz, utilisé comme référence.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Deux films sur substrat de quartz ont été construits à partir d'un milieu de synthèse Au Np-PEDOT-CSA. Ce milieu, noté A-Au-2, a été préparé de la même manière que l'échantillon A-Au-1 (cf. IV.B.5.a). La construction des films a été suivie en spectrométrie d'absorption UV-visible-NIR (Figure 141).

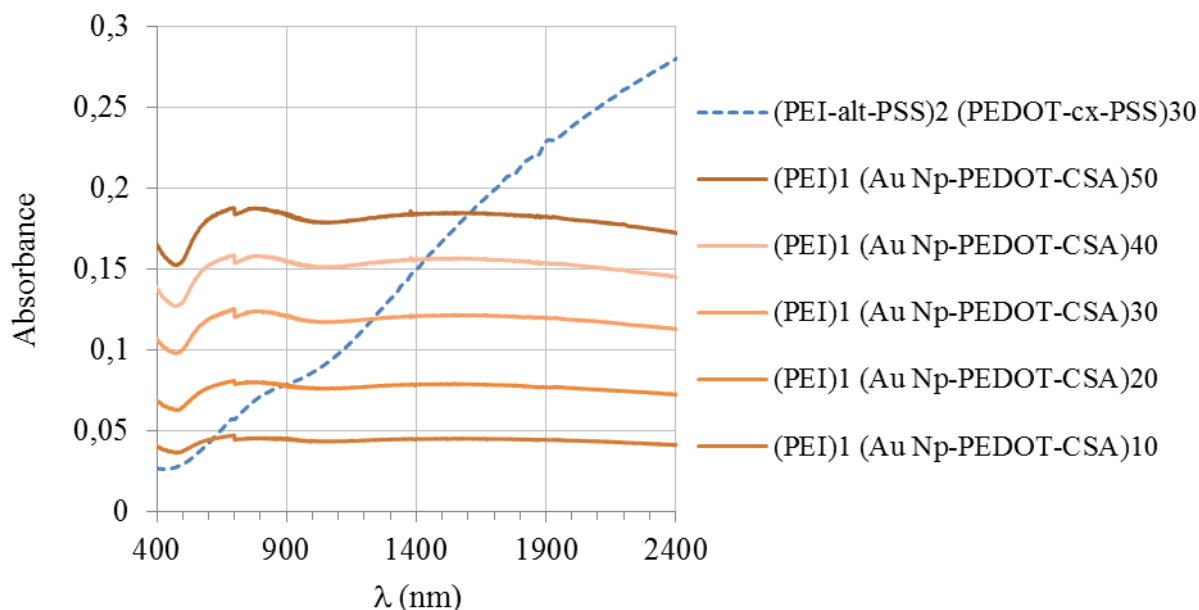


Figure 141. Absorbance entre 190 et 2400 nm d'un film $(bPEI)_1 (Au Np-PEDOT-CSA)_{50}$ déposé à la tournette sur un substrat de quartz (pris comme référence) : évolution des spectres avec le nombre de dépôts de Au Np-PEDOT-CSA. Le spectre d'un film $(PEI-alt-PSS)_2 (PEDOT-cx-PSS)_{40}$, formé à partir de la suspension commerciale diluée cinq fois, est donné pour comparaison. NB : le signal à 715 nm est un artefact dû au spectromètre.

Tout d'abord, on observe que la construction 2-en-1 du film est possible : quelle que soit la longueur d'onde du domaine étudié, l'absorbance croît avec le nombre de dépôts de suspension de Au Np-PEDOT-CSA.

Plus précisément, l'évolution, en fonction du nombre de dépôts, de l'absorbance à 910 nm par exemple est donnée sur la Figure 142. On voit que cette évolution est linéaire (coefficient de régression de 0,9959 pour la modélisation à partir du 10^{ème} dépôt) avec une vitesse de croissance de $3,5 \cdot 10^{-3}$ unités d'absorbance/dépôt. Ceci est un résultat très positif, puisque cela signifie que cette suspension filmogène permet de réaliser des films dont la quantité déposée peut être très finement contrôlée. Bien entendu, un suivi ellipsométrique s'impose afin de savoir si ceci est également valable pour le contrôle de l'épaisseur, sans doute à l'échelle nanométrique.

Enfin, la Figure 141 montre clairement ce qui était déjà suggéré par le spectre de la solution aqueuse de la suspension de Au Np-PEDOT-CSA (cf. IV.B.5.a) : le PEDOT obtenu via cette synthèse n'est que peu dopé. En effet, l'absorbance du film diminue après 800 nm, ce qui n'est pas le cas d'un film obtenu à partir de la suspension commerciale de PEDOT-PSS, dont le spectre est donné pour comparaison. Comme déjà indiqué en IV.B.5.a, la synthèse avec l'oxydant $HAuCl_4$ est à optimiser de ce point de vue.

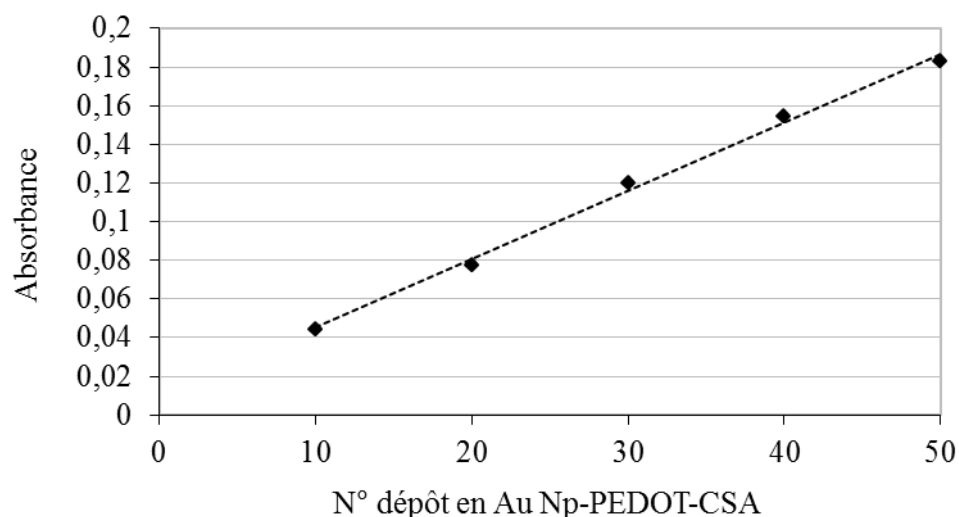


Figure 142. Absorbance d'un film $(bPEI)_1 (Au Np-PEDOT-CSA)_n$ déposé à la tournette (sur un substrat en fonction du nombre de dépôts n , à différentes longueurs d'onde : 224 nm (losanges) ; 540 nm (carrés) ; 910 nm (disques). Les lignes pointillées représentent les droites obtenues par régression linéaire.

D. CONCLUSION

En conclusion, au moins un des films obtenus par dépôt des milieux réactionnels de PEDOT-CSA conduit aussi bien que le PEDOT-PSS.

Par ailleurs, un nouveau matériau composite noté Au Np-PEDOT-CSA a été synthétisé. Il se présente sous forme d'une suspension aqueuse stable, filmogène et conductrice. Il peut être utilisé pour former des films par la méthode 2-en-1.

S'il reste un travail de caractérisation physico-chimique à réaliser sur cette suspension et les films obtenus à partir de celle-ci, un nouveau pan doit maintenant être exploré : il s'agit bien entendu de son comportement en milieu biologique. Autrement dit, ce matériau est-il compatible avec différents types de cellules ou présente-t-il une cytotoxicité rédhibitoire ? Pour répondre à cette question, il faut être capable de mettre ce matériau en présence d'un milieu biologique. Soit la suspension aqueuse est utilisée telle quelle, soit elle est déposée sous forme d'un film sur lequel des cellules sont mises à croître. Dans ce dernier cas, le problème de la solubilité dans l'eau du film doit d'abord être résolu.

Enfin, si le présumé complexe PEDOT-CSA peut a priori être envisagé comme remplaçant en version « bio » (puisque le CSA est biosourcé) du PEDOT-PSS dans les dispositifs d'électronique organique, il reste bien entendu à tester ses performances de ces dispositifs : le PEDOT-CSA pourrait-il au moins égaler celles du PEDOT-PSS ? Seule la première page de l'histoire a été écrite.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à la méthode de construction couche-par-couche (cpc) de films multicouches de polyélectrolytes. Traditionnellement, les multicouches de polyélectrolytes construites par cpc sont obtenues via le dépôt alterné de polyanions et de polycations, sur un substrat donné. Dans le cadre de constructions de films stabilisés électrostatiquement, une nouvelle méthode, appelée *méthode 2-en-1*, basée sur le dépôt d'une unique espèce zwitterionique ou d'un unique complexe polyanion/polycation a été proposée. Cette nouvelle méthode 2-en-1 permet de bénéficier de tous les avantages de la méthode cpc alternée traditionnelle, tout en évitant ses limites, principalement la nécessaire alternance de charge.

D'abord, une étude détaillée de la construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS (complexe zwitterionique mais globalement négativement chargé) a confirmé et étendu certains résultats surprenants publiés dans le domaine de l'électronique organique. Des films peuvent en effet être obtenus à partir de suspensions aqueuses du PEDOT-PSS chargé négativement sans aucune alternance avec une quelconque solution d'une espèce chargée positivement. L'applicabilité de la méthode 2-en-1 a ensuite été étendue à la construction de films basés sur d'autres complexes, choisis parmi les plus employés en méthode cpc traditionnelle. Les complexes étudiés ont été le poly(éthylèneimine) branché-poly(4-styrènesulfonate) bPEI-PSS, le poly(diallyldiméthylammonium)-poly(4-styrènesulfonate) PDADMA-PSS et le poly(allylammonium)-poly(4-styrènesulfonate) PAH-PSS. Dans tous les cas, après un régime transitoire initial, des films 2-en-1 croissent de façon linéaire au fur et à mesure des dépôts de suspension de complexe. Lorsque le complexe présente une certaine mobilité des chaînes qui le constituent (cas du PEDOT-PSS et du bPEI-PSS), les films obtenus croissent rapidement et sont très lisses ; dans le cas contraire (cas du PDADMA-PSS et du PAH-PSS), les films obtenus croissent plus lentement et sont plus rugueux. Le rapport molaire monomérique, dans la suspension initiale, entre le polycation et le polyanion, le rinçage et le séchage entre deux dépôts sont les paramètres-clés gouvernant la construction de ces films 2-en-1. Enfin, le lien a été établi entre les phénomènes se produisant dans la suspension et les films déposés. Tous ces résultats constituent une preuve de principe de la méthode 2-en-1.

L'interprétation voire la prévision du succès de cette méthode devront maintenant être visées : ceci passera par une meilleure compréhension de ses fondements. L'étude a déjà été entamée pour essayer de dégager les paramètres permettant d'expliquer, au niveau microscopique, les facteurs contrôlant la construction de films 2-en-1. Elle montre d'ores et déjà clairement l'influence de la masse molaire des polyélectrolytes, ainsi que du caractère branché, ou non, de ceux-ci. L'étude est rendue difficile par le fait que cette méthode, comme la méthode cpc traditionnelle, est conditionnée par la cinétique. Plus précisément, nos travaux montrent que les phénomènes se produisant dans le liquide utilisé pour construire le film ne sont pas sous contrôle thermodynamique mais sous contrôle cinétique. La façon de préparer ce liquide, mais également la durée qui s'écoule entre l'élaboration du liquide et le dépôt sur un substrat, ont une importance considérable sur le résultat obtenu. Par conséquent, la comparaison des résultats de diverses expériences, pour être pertinente, devra se faire dans des fenêtres temporelles comparables. Le repérage et la stricte définition de ces fenêtres temporelles constituera un passage obligé pour une étude fine des phénomènes, aussi bien physiques que chimiques, à l'œuvre lors de la construction d'un film 2-en-1. Enfin, pour progresser dans la compréhension de la méthode 2-en-1, il faudra également approfondir l'étude de l'influence de l'utilisation de polyélectrolytes non toujours modèles dans ces systèmes Ceci pourra être

réalisé par la comparaison avec des polyélectrolytes modèles, et donc par un travail de synthèse organique.

La deuxième partie du travail a été consacrée à la construction, sur des substrats rigides, de films 2-en-1 contenant du PEDOT-PSS, seul ou accompagné de nanoparticules d'or (Au Np), et, dans ce dernier cas, sous forme d'un composite noté Au Np-PEDOT-PSS. Le PEDOT-PSS est un matériau incontournable de l'électronique organique présent, en couche mince, aussi bien dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED) que, par exemple, dans les cellules photovoltaïques organiques (OSC). Des études récentes ont montré que la maîtrise de l'épaisseur de cette mince couche était indispensable. La méthode 2-en-1 répondant à cette nécessité, il s'agissait d'identifier les paramètres permettant son application, de manière reproductible, au PEDOT-PSS. Par ailleurs, l'utilisation de composites de PEDOT-PSS avec des nanoparticules métalliques a récemment montré son intérêt dans différents domaines de l'électronique organique et de la catalyse. Dans cette optique, l'obtention de films d'épaisseur et de composition contrôlées à l'échelle nanométrique s'avérera des plus intéressantes.

Dans un premier temps, l'influence fine de différents facteurs sur la construction de films 2-en-1 de PEDOT-PSS a été étudiée. Tout d'abord, le rôle du séchage lors des dépôts a été confirmé. Ce séchage permet la désorption d'une partie de l'eau adsorbée sur le film. Ceci libère les sites de surface chargés du film, qui peuvent alors mieux interagir avec les nouvelles espèces chargées apportées par le liquide utilisé pour réaliser un nouveau dépôt. Puis, la robustesse de films 2-en-1 de PEDOT-PSS par rapport à un recuit thermique traditionnellement appliqué aux systèmes de l'électronique organique à base de PEDOT-PSS a été démontrée : la linéarité de la croissance au fur et à mesure des dépôts est conservée malgré ce traitement. L'influence de la vitesse de rotation de la tournette d'étalement a été étudiée. Ensuite, l'importance de la concentration en PEDOT-PSS de la suspension initiale a été mise en évidence : plus la suspension est concentrée, plus la vitesse de croissance du film est élevée. Ceci n'est pas forcément le cas dans la méthode cpc traditionnelle. Enfin, l'étude de la conductivité de films 2-en-1 de PEDOT-PSS a montré que celle-ci était indépendante de l'épaisseur du film. Il faut aussi noter que l'évolution avec la température de la conductivité de ces films depuis la température ambiante jusqu'à 100 °C ne peut être décrite par les modèles traditionnels, adaptés à des domaines situés à plus basse température.

Dans un second temps, la possibilité de construction de films 2-en-1 d'un composite Au Np-PEDOT-PSS, formé de nanoparticules d'or et de PEDOT-PSS, a été démontrée. Cette construction est linéaire et la vitesse de croissance de film dépend des concentrations en réactifs utilisées lors de la synthèse du composite. Finalement, il a été montré que des superstructures, alternant des dépôts de PEDOT-PSS et des dépôts de Au Np-PEDOT-PSS, pouvaient être réalisées, mettant à profit la force de la méthode cpc.

Par ailleurs, si des films de PEDOT-PSS, incrustés ou non de nanoparticules d'or, ont bien été obtenus, leur stabilisation vis-à-vis de leur dissolution dans l'eau devra être envisagée. Ceci serait nécessaire dans le cas des applications de type biocapteurs dans lesquels les films sont mis en contact direct avec des milieux aqueux. Cela ne serait pas forcément le cas pour des dispositifs électroniques de type OLED ou OSC. Diverses solutions efficaces ayant déjà été proposées dans la littérature, il s'agira de choisir celle qui permettra d'allier la stabilité du film en présence d'eau à une biocompatibilité et une biostabilité satisfaisantes.

La troisième partie du travail a été consacrée à la construction de films conducteurs sur des substrats élastomères. Les matériaux extensibles sont, en effet, les nouveaux matériaux-phares de l'électronique organique et les recherches sont actuellement très actives dans ce domaine. L'un de ces objectifs de ces recherches est d'obtenir des matériaux conducteurs utilisables comme connecteurs extensibles placés entre des îlots de plus rigides. Un autre de ces objectifs

consiste à obtenir des dispositifs plus élaborés, des OSC par exemple, eux-mêmes extensibles. Dans ce dernier cas, l'un des défis à relever consiste à déposer du PEDOT-PSS sur des substrats extensibles comme les films de poly(diméthylsiloxane) (PDMS).

Dans une première approche, le traitement du PDMS par polymérisation plasma sous vide d'EDOT a été réalisé dans le but soit d'obtenir du PDMS recouvert de PEDOT dopé, soit d'obtenir sur le PDMS une couche d'accroche moins hydrophobe et contenant du PEDOT, si possible dopé. Cette couche devait permettre le dépôt subséquent de la suspension de PEDOT-PSS et la construction de films. Si la formation, sur le PDMS, de PEDOT dopé n'a pas été observée -mais devrait toutefois être possible à pression atmosphérique- le dépôt de films 2-en-1 de PEDOT-PSS a été possible sur le PDMS traité par plasma EDOT. Plus précisément, une croissance de film 2-en-1 linéaire et à la même vitesse que sur substrat rigide a été obtenue. La robustesse sous étirement des films de PEDOT-PSS sur le PDMS traité par plasma EDOT a été prouvée : aucune délamination n'a été observée dans le domaine d'allongement relatif exploré, à savoir jusqu'à 30 % d'allongement relatif. De plus, la conductivité de ces films est proche, quoiqu'un peu plus faible, de celle observée pour des films analogues déposés sur substrats rigides. L'obtention, en une seule étape, de PDMS incrusté de PEDOT dopé grâce à une polymérisation plasma atmosphérique semble être un objectif à poursuivre. Des avancées dans ce domaine, combinant la réussite du processus et la compréhension des mécanismes mis en jeu, pourraient avoir un retentissement industriel.

Dans une autre approche, l'obtention d'un conducteur extensible a été tentée par pulvérisation cathodique d'or sur du PDMS. Tout d'abord, il a été montré que cette méthode permettait bien d'obtenir des échantillons conducteurs extensibles. L'étirement initial du PDMS ainsi que la durée du traitement doivent être précisément contrôlés puisqu'ils exercent une grande influence sur les propriétés de conduction sous étirement des matériaux ainsi élaborés. Ensuite, il a été montré que les matériaux obtenus pouvaient être utilisés comme substrats pour la construction 2-en-1 de films de PEDOT-PSS. Ce résultat est très intéressant puisqu'il ouvre la voie de l'obtention biocapteurs extensibles : la base d'or conductrice en constituerait le conducteur électronique et le film de PEDOT-PSS, pouvant accueillir divers types d'objets chargés grâce à la force de la méthode 2-en-1, en constituerait la partie électroactive, le tout pouvant être étiré grâce au substrat de PDMS.

Dans les deux approches, le dépôt, sur du PDMS, des films 2-en-1 de PEDOT-PSS, incrustés ou non de divers objets, devra systématiquement, à ses différents stades d'élaboration, exploiter le phénomène de gauchissement périodique du matériau. Pour contourner l'effet Poisson, l'application d'un étirement isotropique plutôt qu'uniaxial sera à privilégier. Déposer un matériau (comme le PEDOT-PSS) dans les fissures éventuellement apparues suite au dépôt du matériau précédent (comme l'or) pourrait permettre d'améliorer le caractère continu sous étirement de la conductivité du film.

Enfin, la quatrième et dernière partie du travail, a été consacrée à la synthèse d'un nouveau complexe entre un polymère conducteur, le PEDOT dopé, et un polyanion polysaccharidique, le sulfate de chondroïtine A (CSA). Le caractère novateur de cette synthèse réside dans l'association du PEDOT dopé avec le CSA, un polyanion non seulement biocompatible mais possédant de plus une fonction thérapeutique. Le CSA est, en effet, un chondroprotecteur, c'est-à-dire une molécule pouvant lutter contre les dommages engendrés dans le corps humain par les radicaux libres et certaines réactions enzymatiques. De plus, si l'association du PEDOT avec d'autres polysaccharides anioniques a déjà été décrite dans la littérature par voie électrochimique, la voie chimique, a priori plus rentable à l'échelle industrielle, n'a pas encore été explorée pour réaliser de telles synthèses.

Les synthèses chimiques envisagées ont été réalisées en mettant en présence, en solution aqueuse, un oxydant à base de fer (III), du CSA et de l'EDOT. L'étude exploratoire réalisée a

permis d'aboutir à des suspensions contenant du PEDOT dont les films présentent une conduction électronique intéressante. L'un des films obtenus possède une conductivité analogue à celle du PEDOT-PSS. La conduction peut encore être améliorée en utilisant comme oxydant un sel d'or, réduit, lors de la synthèse, sous forme de nanoparticules métalliques. Cette étude a d'ores et déjà abouti à la synthèse d'un nouveau biomatériau conducteur.

Le développement de la synthèse du PEDOT-CSA doit maintenant être poursuivi. Les candidats déjà révélés par la présente étude devront être préparés selon un protocole qui devra inclure des étapes de purification. Ils devront ensuite être passés au crible de l'étude de leur comportement en milieu biologique. Si le PEDOT-CSA peut, a priori, être envisagé comme un remplaçant « bio » du PEDOT-PSS dans les dispositifs d'électronique organique, il faudra bien entendu tester ses performances au sein de ces dispositifs.

En conclusion, ce travail a balayé divers aspects de l'élaboration de matériaux conducteurs sous étirement, du traitement du substrat élastomère à la synthèse de nouveaux complexes potentiellement biocompatibles et thérapeutiques, en passant par l'introduction d'une nouvelle méthode de dépôts de complexes chargés sur de tels substrats. Bien des questions ont été soulevées qui pourront être à la base de futures, et, espérons-le, fructueuses recherches.

ANNEXE 1 : PRINCIPES PHYSIQUES DES PRINCIPALES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

A. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE^{80,246–250}

Le principe physique sur lequel repose la technique de diffusion dynamique de la lumière – encore appelée diffusion quasi-élastique de la lumière (*Quasi Elastic Light Scattering* ie QELS) ou spectroscopie de corrélation de photons (*Photon Correlation Spectroscopy* ie PCS) – est exposé dans ce qui suit.

Soit une suspension contenant des particules toutes de même taille et soumises à un mouvement purement brownien. La suspension est de plus supposée suffisamment diluée pour que les particules n'interagissent pas et aient des mouvements totalement indépendants les uns des autres.

Cet échantillon est éclairé par une onde électromagnétique monochromatique cohérente. Les particules éclairées par l'onde la rediffusent dans toutes les directions de l'espace et les différentes ondes diffusées par toutes ces particules interfèrent. Comme les particules sont sans cesse en mouvement, les distances entre elles fluctuent dans le temps. Par conséquent, les interférences fluctuent elles aussi avec le temps, de même que l'intensité lumineuse diffusée dans une direction donnée. En DLS, on mesure la variation avec le temps de l'intensité de l'onde diffusée qui arrive sur un détecteur avec un certain angle par rapport à la direction incidente (Figure 143).

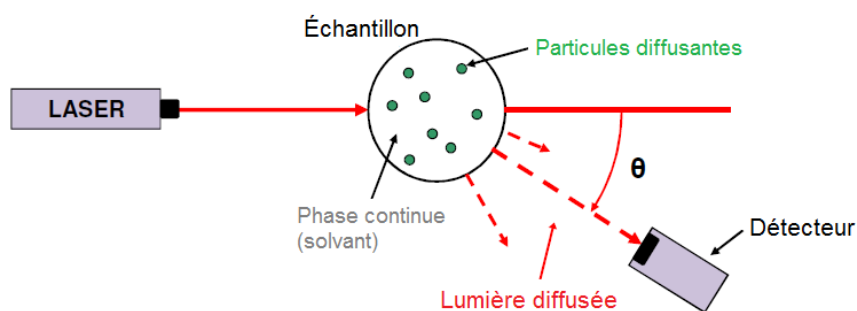


Figure 143. Dispositif expérimental de DLS.⁸⁰

Cette variation avec le temps de l'intensité de l'onde diffusée est corrélée au mouvement brownien des particules : s'il est lent, l'intensité fluctue lentement, s'il est rapide, l'intensité fluctue rapidement (Figure 144).

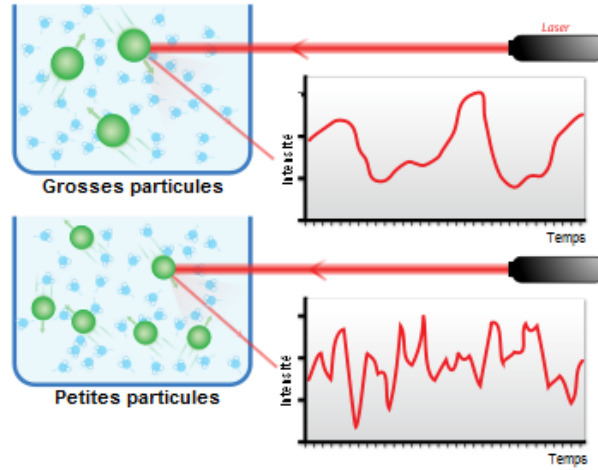


Figure 144. Fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la taille des particules diffusantes :
en haut : grosses particules ; en bas : petites particules.²⁵⁰

La corrélation au bout d'une durée τ est donnée par la fonction d'autocorrélation en intensité $G_2(\tau)$ définie par :

$$G_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (24)$$

G_2 vaut $\langle I(t)^2 \rangle$ si $\tau = 0$, décroît lorsque τ augmente jusqu'à atteindre $\langle I(t) \rangle^2$ lorsque $\tau \rightarrow +\infty$ (en pratique, une durée infinie représente quelques ms à quelques dizaines de ms).

Dans le cas où les particules sont toutes identiques, la décroissance de G_2 est exponentielle et peut s'écrire :

$$G_2(\tau) = A(1 + Be^{-\Gamma\tau}) \quad (25)$$

où Γ est appelée fréquence de relaxation (c'est l'inverse de la constante de temps caractéristique de la décroissance) et A et B sont des constantes. Plus les particules sont petites, plus Γ est élevée. En effet, leur mouvement brownien est alors d'autant plus rapide et comme il est aléatoire, l'intensité diffusée à $t + \tau$ perd d'autant plus rapidement toute corrélation avec l'intensité diffusée à t .

La constante de temps Γ est liée au coefficient de diffusion de translation D_t caractérisant le mouvement brownien des particules par :

$$\Gamma = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 D_t \quad (26)$$

avec n l'indice de réfraction du solvant, λ_0 la longueur d'onde du faisceau laser incident dans le vide, θ l'angle entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Si les particules sont sphériques, $\frac{\Gamma}{\left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2}$ ne varie pas en fonction de $\left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2$. Dans ce cas, la valeur trouvée pour D_t à partir de Γ est indépendante de l'angle θ . Dans le cas contraire, D_t est obtenu à partir de mesures à différents angles et s'identifie à la pente de la courbe $\frac{\Gamma}{\left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2} = f \left(\left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \right)$.

En supposant les particules sphériques et à condition de connaître la viscosité de la phase continue, on peut en déduire le rayon hydrodynamique R_h des particules à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_t} \quad (27)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité dynamique de la phase continue. Le rayon hydrodynamique R_h obtenu prend en compte non seulement le cœur dense des particules mais également les éventuelles espèces adsorbées à leur surface et enfin la couche de solvation (solvant et éventuellement contre-ions si la particule est chargée) : il rend compte de la taille globale de l'objet qui se déplace suite au mouvement brownien.

Si l'échantillon est polydisperse, avec des particules de tailles différentes, la fonction d'autocorrélation en intensité vaut :

$$G_2(\tau) = A(1 + Bg_1^{2(\tau)}) \quad \text{avec} \quad g_1(\tau) = \sum_i E_i e^{-\Gamma_i \tau} \quad (28)$$

où E_i est un coefficient proportionnel à la masse moléculaire et à la concentration molaire de la particule i de taille donnée et Γ_i est la fréquence de relaxation relative à cette particule. L'obtention des coefficients E_i à partir de l'équation (28) permettrait de connaître la distribution massique des particules ; ceci n'est malheureusement pas possible analytiquement. Diverses méthodes numériques permettent toutefois d'extraire de la fonction d'autocorrélation en intensité un certain nombre d'informations concernant la distribution, en intensité, en volume ou en nombre, des particules.

B. ELLIPSOMÉTRIE LASER À ANNULATION^{251–254}

Le principe de fonctionnement de l'ellipsomètre laser est explicable dans le cadre de l'optique ondulatoire.

1. OPTIQUE ONDULATOIRE ET POLARISATION

Dans ce modèle, une onde électromagnétique plane monochromatique se propageant dans le vide est décrite à l'aide du trièdre trirectangle direct $(\vec{k}_0, \vec{E}, \vec{B})$ (Figure 145), où \vec{k}_0 représente le vecteur d'onde dont la direction et le sens sont ceux de la propagation de l'onde, \vec{E} représente le champ électrique et \vec{B} le champ magnétique.

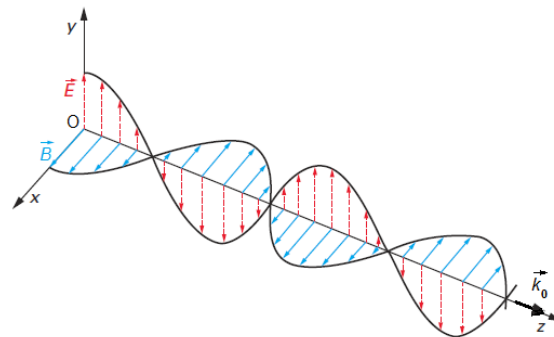


Figure 145. Rayonnement électromagnétique et polarisation.²⁵⁵

Pour décrire l'onde, on n'utilise et on ne représente, en général, que \vec{k}_0 et \vec{E} , puisque \vec{B} se déduit simplement de \vec{E} à l'aide des équations de Maxwell.

Supposons que la direction de propagation coïncide avec l'axe (Oz) comme sur la [Figure 145](#). Dans ce cas, en un point M de coordonnées (x, y, z) , le champ électrique \vec{E} , décomposé sur la base des vecteurs unitaires \vec{e}_x et \vec{e}_y , s'écrit :

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_x + \vec{E}_y = E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y \\ &= A_x \cos(\omega t - k_0 z - \varphi_x) \vec{e}_x + A_y \cos(\omega t - k_0 z - \varphi_y) \vec{e}_y\end{aligned}\quad (29)$$

ou encore, en notation complexe :

$$\underline{\vec{E}} = \underline{\vec{E}}_x + \underline{\vec{E}}_y = (\underline{E}_x \vec{e}_x + \underline{E}_y \vec{e}_y) e^{-i\omega t} \quad (30)$$

où les amplitudes complexes \underline{E}_x et \underline{E}_y sont définies par :

$$\underline{E}_x = A_x e^{i(k_0 z + \varphi_x)} \text{ et } \underline{E}_y = A_y e^{i(k_0 z + \varphi_y)} \quad (31)$$

Par définition, l'état de polarisation de l'onde est décrit par le comportement dans le temps du champ électrique \vec{E} en M . Plus précisément, l'onde est dite polarisée lorsque la trajectoire de l'extrémité du vecteur \vec{E} dans le plan (O, x, y) est stable dans le temps.

Lorsque cette trajectoire, observée sur une période, est une droite, l'onde est dite polarisée rectilignement ([Figure 146 a](#)). Dans ce cas, le plan (O, \vec{k}_0, \vec{E}) contenant cette droite est appelé plan de polarisation de l'onde.

Lorsque la trajectoire de l'extrémité de \vec{E} est un cercle, l'onde est dite polarisée circulairement ([Figure 146 b](#)).

Enfin, le cas plus général d'onde polarisée correspond à celui où cette trajectoire est une ellipse. Dans ce cas, l'onde est dite polarisée elliptiquement ([Figure 146 c](#)).

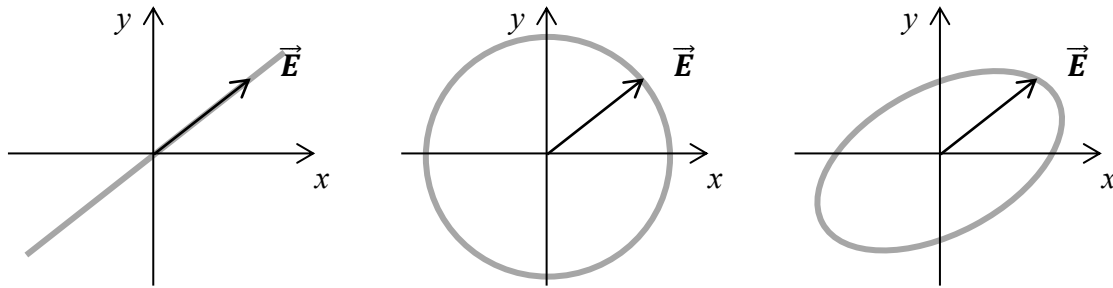


Figure 146. Différents types de polarisation : a) rectiligne ; b) circulaire ; c) elliptique.

L'état de polarisation d'une onde est défini par le rapport \underline{R} des amplitudes complexes de ses composantes :

$$\underline{R} = \frac{\underline{E}_y}{\underline{E}_x} = \frac{A_y}{A_x} e^{i(\varphi_y - \varphi_x)} = R e^{i\delta} \quad (32)$$

où $\delta = \varphi_y - \varphi_x$ représente le déphasage de \vec{E}_y par rapport à \vec{E}_x et $R = \frac{A_y}{A_x}$ le rapport de leurs amplitudes.

En effet, si :

- $\varphi = 0$ ou π : $\frac{E_y}{E_x} = \pm \frac{A_y}{A_x}$: l'extrémité de \vec{E} décrit une droite : la polarisation est rectiligne (Figure 146 a);
- $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ et $\frac{A_y}{A_x} = 1$: $\frac{E_x^2}{A^2} + \frac{E_y^2}{A^2} = 1$: l'extrémité de \vec{E} décrit un cercle : la polarisation est circulaire (Figure 146 b);
- $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ et $\frac{A_y}{A_x} \neq 1$: $\frac{E_x^2}{A_x^2} + \frac{E_y^2}{A_y^2} = 1$: l'extrémité de \vec{E} décrit une ellipse de grand axe $2A_x$ porté par (Ox) et de petit axe $2A_y$ porté par (Oy) : la polarisation est elliptique ;
- dans les autres cas où \underline{R} est quelconque, l'ellipse est quelconque (Figure 146 c) avec, là encore, une polarisation elliptique.

Dans tous les cas, l'extrémité du vecteur \vec{E} d'une lumière polarisée a pour trajectoire une ellipse (même si elle est parfois particulière). C'est ce qui a donné son nom à la technique permettant de suivre l'évolution de l'état de polarisation d'une onde polarisée suite à sa réflexion sur un échantillon : l'ellipsométrie.

2. PROPRIÉTÉS OPTIQUES D'UN MATÉRIAU

Les propriétés optiques d'un matériau, qui déterminent la façon dont celui-ci interagit avec une onde électromagnétique monochromatique de longueur d'onde λ , peuvent être décrites par trois grandeurs :

- son indice de réfraction réel n ;
- son coefficient d'extinction k ;
- son pouvoir rotatoire spécifique $\{\alpha\}$.

Les deux premières grandeurs peuvent être rassemblées au sein de l'indice de réfraction complexe \underline{n} du matériau, fonction de λ , avec :

$$\underline{n} = n + ik \quad (33)$$

Dans le cas d'une onde électromagnétique plane monochromatique se propageant le long de l'axe (Oz) dans un matériau d'indice \underline{n} , l'expression du champ électrique \vec{E} de l'onde devient :

$$\vec{E} = (\underline{E}_x \vec{e}_x + \underline{E}_y \vec{e}_y) e^{-i\omega t} \quad (34)$$

avec :

$$\underline{E}_x = A_x e^{i(k_0 \underline{n} z + \varphi_x)} = A_x e^{-k_0 k z} e^{i(k_0 n z + \varphi_x)} \text{ et } \underline{E}_y = A_y e^{i(k_0 \underline{n} z + \varphi_y)} \quad (35)$$

L'indice de réfraction n est relatif au ralentissement subi par l'onde lorsqu'elle progresse dans le matériau par rapport à sa propagation dans l'air à la célérité c . Plus n est grand, plus faible est la vitesse de phase v de l'onde dans le matériau :

$$v = \frac{c}{n} \quad (36)$$

Comme la pulsation de l'onde est caractéristique de celle-ci, la traversée du matériau s'effectue ainsi à une longueur d'onde plus faible que dans le vide (Figure 147) puisque :

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega} v = \frac{1}{n} \frac{2\pi}{\omega} c \quad (37)$$

Le coefficient d'extinction du matériau k est relatif à la perte d'énergie subie par l'onde lorsqu'elle progresse dans le matériau. Plus k est grand, plus faible est l'épaisseur de matériau nécessaire pour absorber totalement l'onde ; k est relié au coefficient d'absorption α du matériau par :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (38)$$

Autrement dit, plus k est grand, plus abrupte est la décroissance exponentielle de l'intensité I de l'onde se propageant dans le matériau selon un axe (Oz) (Figure 147) puisque :

$$I = I_0 e^{-\alpha z} = I_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda} k z} \quad (39)$$

où I_0 est l'intensité de l'onde dans le vide, avant pénétration dans le matériau. Si k est nul pour un matériau donné, celui-ci est dit transparent à la longueur d'onde λ .

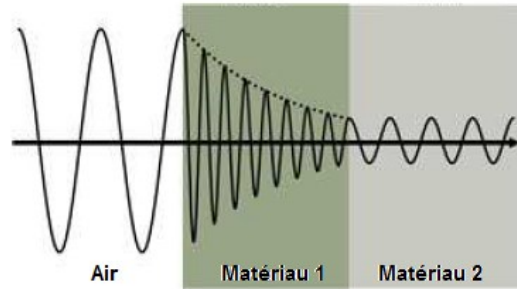


Figure 147. Influence de n et de k d'un matériau sur la propagation en incidence droite d'une onde électromagnétique monochromatique. De gauche à droite : propagation dans l'air puis dans un film 1 (n_1, k_1) puis dans un film 2 ($n_2, 0$) avec $n_2 < n_1$.⁸⁴

Enfin, le pouvoir rotatoire spécifique $\{\alpha\}$ d'un matériau, également fonction de λ , est relatif à la rotation subie par le champ électrique d'une onde polarisée rectilignement lorsque celle-ci progresse dans le matériau. Si $\{\alpha\} \neq 0$, le matériau est dit optiquement actif à la longueur d'onde λ . Les matériaux ayant cette caractéristique doivent présenter une dissymétrie microscopique, au niveau moléculaire et/ou du point de vue de l'arrangement spatial de leurs atomes ou molécules.

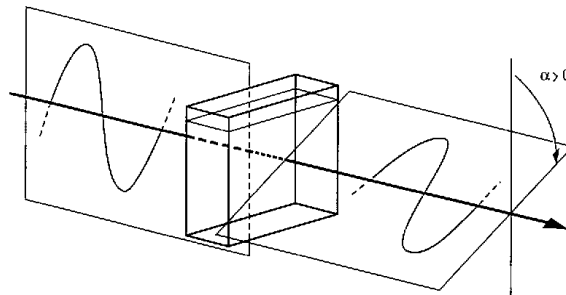


Figure 148. Pouvoir rotatoire d'un matériau : rotation d'un angle du plan de polarisation d'une onde polarisée rectilignement.²⁵⁶

3. L'INTERACTION LUMIÈRE-MATIÈRE AUX INTERFACES

Soit un dioptré plan séparant deux matériaux isolants, non magnétiques, homogènes et isotropes, notés 0 et 1. Dans chacun de ces matériaux, une onde électromagnétique plane peut continuer à être décrite par le trièdre $(\vec{k}_0, \vec{E}, \vec{B})$.

Lorsqu'une onde électromagnétique initialement dans 0 frappe ce dioptré, une partie de l'onde est réfléchie dans 0, l'autre partie est réfractée dans 1 (Figure 149).

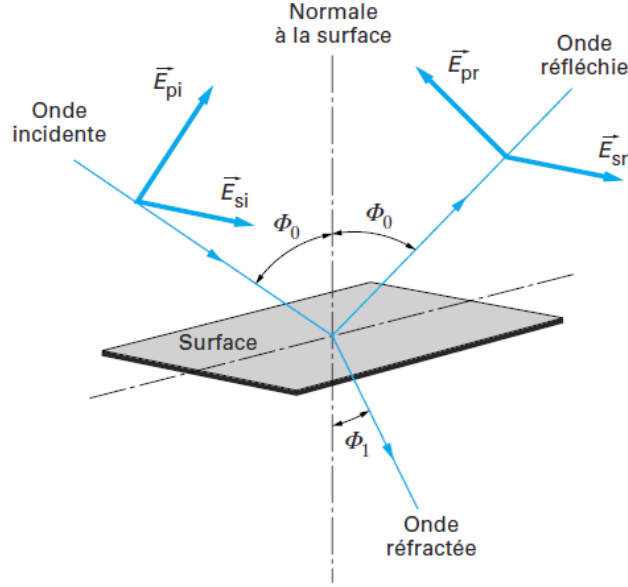


Figure 149. Onde électromagnétique et dioptré plan.²⁵³

Le plan d'incidence de cette onde est défini comme le plan contenant le vecteur d'onde de l'onde incidente \vec{k}_{0i} et la normale au dioptré plan. Avant réflexion, l'onde est caractérisée par un champ électrique incident \vec{E}_i . Comme plus haut, ce champ est décomposé sur la base de vecteurs unitaires, ici les vecteurs \vec{e}_{pi} et \vec{e}_{si} , orthogonaux à \vec{k}_{0i} et respectivement parallèle (all. *parallel* d'où p) et orthogonal (all. *senkrecht* d'où s) au plan d'incidence :

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{pi} + \vec{E}_{si} = (E_{pi}\vec{e}_{pi} + E_{si}\vec{e}_{si})e^{-i\omega t} \quad (40)$$

avec $\underline{E}_{pi} = A_{pi}e^{i(k_{0i}\underline{n}_0z_i + \varphi_{pi})}$ et $\underline{E}_{si} = A_{si}e^{i(k_{0i}\underline{n}_0z_i + \varphi_{si})}$.

Lorsque l'onde polarisée se réfléchit sur le dioptré plan, son état de polarisation change. On note \vec{E}_r le champ électrique obtenu après réflexion sur l'échantillon, avec de même :

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{pr} + \vec{E}_{sr} = (E_{pr}\vec{e}_{pr} + E_{sr}\vec{e}_{sr})e^{-i\omega t} \quad (41)$$

où $\underline{E}_{pr} = A_{pr}e^{i(k_{0r}\underline{n}_0z_r + \varphi_{pr})}$ et $\underline{E}_{sr} = A_{sr}e^{i(k_{0r}\underline{n}_0z_r + \varphi_{sr})}$, les vecteurs \vec{e}_{pr} et \vec{e}_{sr} étant orthogonaux au vecteur d'onde de l'onde réfléchie \vec{k}_{0r} et respectivement parallèle et orthogonal au plan d'incidence.

Le changement de polarisation lors de la réflexion est caractérisé par les coefficients de réflexion \underline{r}_p et \underline{r}_s définis par :

$$\begin{aligned} \underline{r}_p &= \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{i\delta_p} & \text{et} & & \underline{r}_s &= \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{i\delta_s} \\ \text{avec} \quad \delta_p &= \varphi_{pr} - \varphi_{pi} & \text{et} & & \delta_s &= \varphi_{sr} - \varphi_{si}. \end{aligned}$$

De même, lorsque l'onde polarisée est réfractée par le dioptre, son état de polarisation change. En notant \vec{E}_t le champ électrique de l'onde réfractée et transmise à travers le dioptre, on définit de même les coefficients de transmission \underline{t}_p et \underline{t}_s .

Les coefficients de réflexion \underline{r}_p et \underline{r}_s et de transmission \underline{t}_p et \underline{t}_s peuvent être déduits des relations de continuité des composantes tangentielles de \vec{E} et de \vec{B} sur le dioptre. Elles sont données par les équations de Fresnel suivantes :

$$\underline{r}_p = \frac{n_1 \cos \Phi_0 - n_0 \cos \Phi_1}{n_1 \cos \Phi_0 + n_0 \cos \Phi_1} \quad (42)$$

$$\underline{r}_s = \frac{n_0 \cos \Phi_0 - n_1 \cos \Phi_1}{n_0 \cos \Phi_0 + n_1 \cos \Phi_1} \quad (43)$$

$$\underline{t}_p = \frac{2n_0 \cos \Phi_0}{n_1 \cos \Phi_0 + n_0 \cos \Phi_1} \quad (44)$$

$$\underline{t}_s = \frac{2n_0 \cos \Phi_0}{n_0 \cos \Phi_0 + n_1 \cos \Phi_1} \quad (45)$$

où \underline{n}_0 et \underline{n}_1 sont les indices respectivement des milieux 0 et 1 et où Φ_0 et Φ_1 sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle de réfraction (Figure 149).

Les valeurs des quatre coefficients ne dépendent ainsi que des indices \underline{n}_0 et \underline{n}_1 et de l'angle d'incidence Φ_0 (puisque Φ_1 est relié à Φ_0 par la relation de Snell-Descartes relative à la réfraction $\underline{n}_0 \sin \Phi_0 = \underline{n}_1 \sin \Phi_1$).

Le même phénomène se reproduit à chaque nouveau dioptre plan rencontré (Figure 150) : sur chacun a lieu une réflexion et une transmission, auxquelles sont associées des coefficients de réflexion et de transmission idoines.

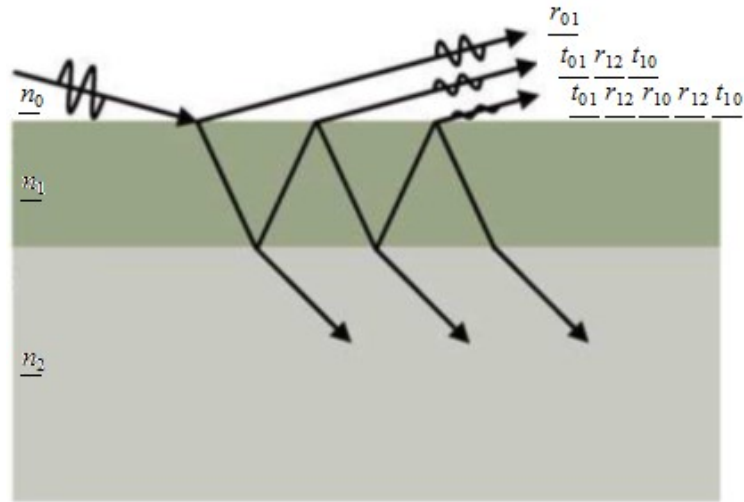


Figure 150. Onde électromagnétique et film multicouche : réflexions et réfractions successives sur les différents dioptriques plans du film.⁸⁴

Au final, le rayonnement parvenant au détecteur est issu de l'interférence entre toutes ces ondes.

4. L'EXPÉRIENCE ELLIPSOMÉTRIQUE

Dans une expérience d'ellipsométrie laser, une onde plane monochromatique polarisée, caractérisée par son champ électrique \vec{E}_i , est envoyée sur un échantillon et on s'intéresse à l'onde réfléchie, caractérisée par \vec{E}_r .

L'ellipsomètre laser mesure le rapport ρ défini par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (46)$$

avec $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$

avec $0 \leq \Psi \leq \frac{\pi}{2}$ et $0 \leq \Delta \leq 2\pi$.

Or :

$$\frac{|r_p|}{|r_s|} = \frac{R_r}{R_i} \quad (47)$$

et :

$$\delta_p - \delta_s = \delta_r - \delta_i \quad (48)$$

d'où aussi :

$$\tan \Psi = \frac{R_r}{R_i} \quad \text{et} \quad \Delta = \delta_r - \delta_i \quad (49)$$

Les angles Δ et Ψ sont appelés les angles ellipsométriques : ils contiennent les informations relatives au changement d'état de polarisation dû à la réflexion sur l'échantillon. Plus précisément, $\tan \Psi$ représente la variation de l'amplitude du champ électrique due à la

réflexion tandis que Δ représente la variation du déphasage entre ses deux composantes suite à la réflexion.

C. MICROGRAVIMÉTRIE À BALANCE DE QUARTZ^{115,257,258}

Une microbalance à cristal de quartz contient une lame taillée dans un cristal de quartz selon des plans de coupe précisément disposés par rapport aux axes cristallographiques du cristal. Un champ électrique alternatif est appliqué à cette lame via des électrodes déposées sur deux de ses faces opposées : ceci entraîne sa déformation par effet piézoélectrique inverse. Comme le champ électrique est alternatif, la lame subit une vibration mécanique. Les modes de vibration sollicités dépendent de la géométrie de la lame ainsi que de l'orientation et de la taille des électrodes. C'est le mode de cisaillement d'épaisseur (Figure 151) qui est le plus couramment exploité en QCM : dans ce mode, des couches de la lame parallèles à sa surface glissent les unes sur les autres sans déformation interne à chaque couche.

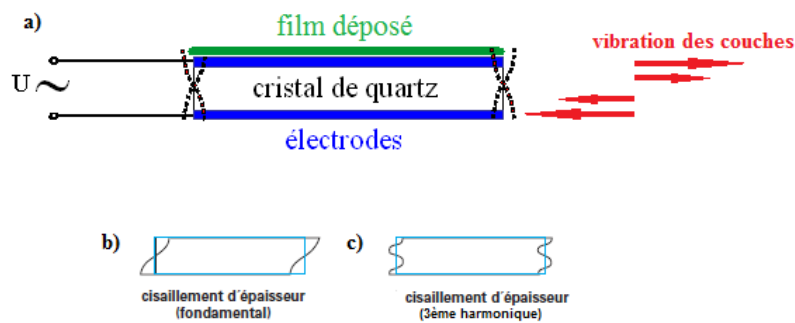


Figure 151. Vibration de cisaillement d'épaisseur d'une lame de quartz : a) dans le dispositif de QCM ; b) vibration fondamentale ; c) 3^{ème} harmonique.^{257,259}

L'amplitude de la vibration mécanique subie par la lame est maximale lorsque la fréquence du champ électrique correspond à la fréquence propre ou fréquence de résonance $f_{rés}$ de cette lame (Figure 152, pic 1).

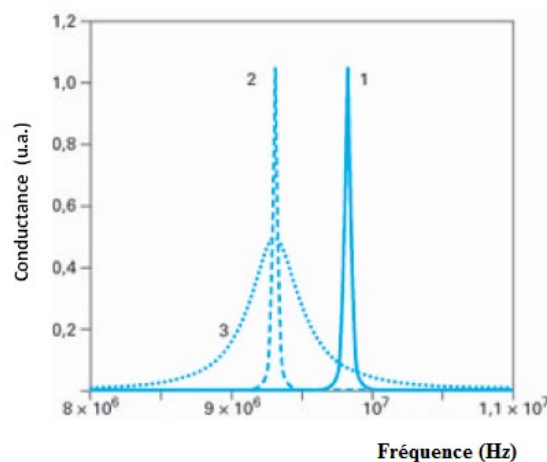


Figure 152. Résonance en QCM : 1 : lame nue ; 2 : lame chargée par un film rigide ; 3 : lame chargée par un film viscoélastique.²⁵⁸

Cette fréquence de résonance $f_{rés}$ dépend de l'épaisseur de la lame, de la température et enfin de la différence de pression entre les deux faces de la lame. Elle se situe dans le domaine de fréquences s'étendant de 0,5 à 100 MHz. À température donnée et différence de pression entre les deux faces nulle, cette fréquence s'écrit, pour une lame infinie :

$$f_{rés} = \frac{1}{2e} \sqrt{\frac{C}{\rho}} = \frac{k}{e} \quad (50)$$

avec e l'épaisseur de la lame de quartz, C son module de cisaillement d'épaisseur et ρ sa masse volumique. Dans ce cas, la lame peut être considérée comme infinie lorsque le rapport de son diamètre à son épaisseur est supérieur à 20, l'erreur commise étant alors inférieure à 1 %.

La constante $k = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C}{\rho}}$ dépend du plan de coupe de la lame via C . Les harmoniques d'ordre impair s'en déduisent par simple multiplication par le rang N de l'harmonique considérée.

Lorsque la lame de quartz est recouverte d'un film d'épaisseur e_d parfaitement solidaire de la lame, ce film subit exactement le même déplacement que la couche supérieure de la lame, à condition que ce film soit non visqueux et/ou suffisamment fin. Le pic de résonance mécanique de ce nouvel oscillateur se déplace alors vers des fréquences plus faibles par rapport à celle de la lame nue initiale. La fréquence propre $f'_{rés}$ de ce nouvel oscillateur diminue (Figure 152, pic 2), la diminution de fréquence $\Delta f_{rés} = f'_{rés} - f_{rés}$ étant donnée par :

$$\frac{\Delta f_{rés}}{f_{rés}} = -\frac{\Delta e}{e} = -\frac{m}{\rho S e} = -\frac{m_d}{\rho S e} \quad (51)$$

avec $\Delta e = e_d$, m la masse d'une couche de quartz d'épaisseur e_d , S la surface de la lame et m_d la masse du film déposé sur la lame d'épaisseur e_d . Cette relation est vérifiée tant que le film est suffisamment fin ie pour des variations relatives de fréquence inférieures à 2 %.

En combinant les équations (50) et (51), on obtient la relation de Sauerbrey :

$$\Delta f_{rés} = -K \frac{m_d}{S} \quad (52)$$

avec $K = \frac{f_{rés}^2}{k\rho}$ qui ne dépend que des caractéristiques de la lame de quartz. La variation de fréquence sur une harmonique donnée s'obtient en multipliant la relation de Sauerbrey par le rang N de cette harmonique.

Si, par contre, la viscosité du film ne peut plus être négligée (ce qui arrive lorsque le film n'est pas du tout rigide et/ou pas suffisamment fin), on ne peut plus considérer qu'il se déplace comme la partie supérieure de la lame de quartz. Dans ce cas, le pic de résonance se décale vers les basses fréquences et son intensité diminue. Par ailleurs, son élargissement est observé (Figure 152, pic 3).

Enfin, lorsque l'oscillateur est placé dans un liquide, une couche de ce liquide, dite couche de modulation doit être incluse dans l'oscillateur. Cette couche de modulation intervient via sa masse volumique et sa viscosité. Elle contribue également à décaler le pic de résonance vers des fréquences plus faibles, à l'amortir et à l'élargir. Au-delà de cette couche limite, on considère que le liquide et le l'oscillateur n'interagissent plus.

Dans les deux derniers cas, la viscosité globale (due au film adsorbé et au solvant couplé à l'oscillateur) peut être évaluée par le facteur de dissipation D (inverse du facteur de qualité) défini par :

$$D = \frac{E_{dissipée}}{2\pi E_{stockée}} \quad (53)$$

avec $E_{dissipée}$ l'énergie dissipée lors d'une oscillation dans l'oscillateur à cause de la viscosité de certaines de ses composantes, et $E_{stockée}$ l'énergie mécanique stockée dans le film. En particulier, plus D est grand, moins le film est rigide, plus le film dissipe de l'énergie, toutes choses étant égales par ailleurs.

La sensibilité d'une QCM est de l'ordre du nanogramme/cm².

D. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE UV-VISIBLE-NIR²⁶⁰

En spectrométrie d'absorption UV-visible-proche infrarouge, on étudie l'absorption par un matériau d'ondes électromagnétiques planes de longueurs d'onde λ comprises entre 190 et 3300 nm environ. Cette absorption est due aux transitions électroniques des espèces présentes dans le matériau, depuis leurs orbitales moléculaires occupées les plus hautes vers leurs orbitales moléculaires vacantes les plus basses et donc pour certaines longueurs d'ondes seulement.

Supposons tout d'abord que le matériau étudié soit formé d'un constituant pur et étudions le parcours d'une onde monochromatique de longueur d'onde λ en son sein. Supposons que ce matériau soit déposé sur un substrat peu absorbant à la longueur d'onde λ (verre ou quartz, par exemple) (Figure 153), l'ensemble étant placé dans l'air. Les deux matériaux sont supposés non diffusants. Supposons de plus que le matériau étudié soit homogène, d'épaisseur ℓ et de coefficient d'absorption α (cf. Annexe 1 B.2).

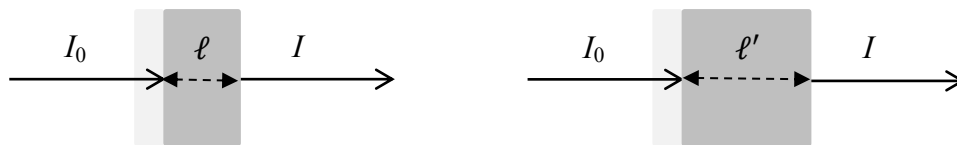


Figure 153. Absorption d'un matériau d'épaisseur ℓ (à gauche) puis ℓ' (à droite) déposé sur un substrat transparent.

L'onde arrive d'abord sur le premier dioptre séparant l'air du substrat : une partie s'y réfléchit tandis que l'autre est transmise. L'onde est ensuite légèrement absorbée lors de son trajet dans le substrat peu absorbant. Elle atteint ensuite le deuxième dioptre séparant le substrat du matériau étudié : là encore, une partie de l'onde est réfléchi et l'autre transmise. Puis, lors de son parcours dans le matériau étudié, l'onde est absorbée sur toute la longueur ℓ . En notant I_0 l'intensité de l'onde à l'intérieur du matériau étudié, juste à son entrée, et I celle à l'intérieur de ce matériau, juste à sa sortie, l'équation (38) peut être réécrite en :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \frac{\alpha}{\ln 10} \ell \quad (54)$$

où A est appelée l'absorbance et T la transmittance.

Si l'on augmente l'épaisseur du matériau étudié, ie $\ell' > \ell$, il suffit de remplacer ℓ par ℓ' dans l'équation (54) puisqu'aucun autre paramètre n'a changé. Par conséquent, le suivi de l'évolution de l'absorbance permet celui indirect de l'épaisseur de l'échantillon : dès lors que toutes les interfaces existent (ie $\ell = 0^+$), l'absorbance est proportionnelle à ℓ . Ceci explique que la spectrophotométrie UV-visible-NIR puisse permettre le suivi de la croissance d'un film, via le suivi de l'absorbance A .

Dans le cas où l'échantillon étudié est composé d'un mélange de constituants i , certains absorbant et d'autres non, l'absorbance totale de l'échantillon s'obtient en sommant les contributions, considérées comme indépendantes, dues à chaque constituant. Dans ce cas, on suppose que l'absorbance A_i due au constituant i est proportionnelle à la concentration molaire c_i de celui-ci, ce qu'exprime la loi de Beer-Lambert $A_i = \varepsilon_i c_i \ell$ et on écrit :

$$A = \sum_i A_i = \left(\sum_i \varepsilon_i c_i \right) \ell \quad (55)$$

où ε_i représente le coefficient d'absorption molaire du constituant i . Ceci n'est vérifié que lorsque notamment les interactions entre les différentes espèces absorbantes ne sont pas trop importantes, pour ne pas bouleverser les distributions de charges autour de chaque espèce, et donc lorsque les espèces absorbantes sont suffisamment diluées dans le milieu non absorbant.

La relation (55) s'applique également dans le cas où les différentes espèces absorbantes sont dissoutes au sein d'un solvant non absorbant et placées au sein d'une cuve transparente (Figure 154).

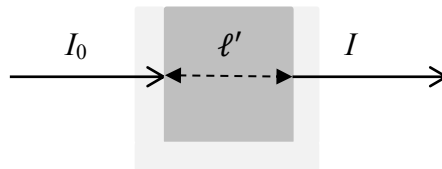


Figure 154. Absorption d'une solution dans une cuve transparente d'épaisseur ℓ .

Dans tous les cas, le spectrophotomètre d'absorption UV-visible-proche infrarouge mesure cette absorbance. Pour ce faire, il mesure I_0 puis I et en déduit A d'après (54).

Dans le cas de l'étude d'une solution, la mesure de I_0 (appelée « zéro » ou « blanc ») se fait sur la cuve remplie du solvant et celle de I sur la solution dans ce même solvant et dans cette même cuve.

Dans le cas d'un film, la mesure de I_0 mesurée s'effectue sur le support vide ou recouvert de premières couches dont l'absorption n'intéresse pas l'expérimentateur. Dans ce cas, I_0 mesurée ne s'identifie pas exactement à I_0 , puisque lors du dépôt du matériau étudié sur ce substrat, on crée en même temps un nouveau dioptré : on ne prend donc pas en compte dans I_0 mesurée le phénomène de réflexion sur ce dioptré, d'autant plus important que la différence d'indice de réfraction réel entre les deux matériaux est importante (cette différence existe également dans une cuve lorsque l'on passe du solvant pur à la solution mais reste faible tant que la solution n'est pas trop concentrée). Néanmoins, ceci n'est pas gênant lorsqu'il s'agit de réaliser le

suivi de l'évolution de l'absorbance en fonction de l'épaisseur de ce film c'est-à-dire après que le film a été créé.

Lorsque l'on fait balayer à l'appareil un domaine de longueurs d'onde choisi, on obtient une courbe $A = f(\lambda)$: c'est le spectre du matériau dans le domaine de longueurs d'onde balayé. Ce spectre permet de distinguer les zones de transparence du matériau, où son absorption est nulle, des zones d'absorbance, où elle est non nulle, voire d'opacité, où elle est infinie.

E. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE INFRAROUGE-ATR

En spectrométrie d'absorption infrarouge, on étudie l'absorption par un matériau d'ondes électromagnétiques planes de nombres d'ondes $\bar{\nu}$ (grandeur usuellement utilisée dans cette technique) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} environ. Dans ce cas, l'absorption est due à des transitions entre niveaux vibrationnels et rotationnels. Elle est usuellement exprimée à l'aide de la transmittance T ou de l'absorbance A du signal (cf. équation (54)).

La technique est utilisée en analyse qualitative pour repérer la présence de certains groupements fonctionnels dans l'échantillon à analyser. Elle permet de plus d'identifier un constituant pur, par simple comparaison de son spectre avec un spectre de référence du constituant. Lorsque l'on utilise un spectromètre d'absorption infrarouge fonctionnant en transmission, la technique est également utilisable en analyse quantitative, puisque la loi de Beer-Lambert (cf. Annexe 1 D) s'applique.

F. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE^{216,261–264}

Dans un microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope* ie AFM), on cartographie la force d'interaction entre une fine pointe (rayon de courbure à l'extrémité de 2 à 50 nm) et la surface d'un échantillon, située à quelques nanomètres de la pointe. La position de l'échantillon dans les trois directions de l'espace est contrôlée à l'aide de transducteurs piézoélectriques. Ceux-ci permettent de déplacer l'échantillon de manière à ce que la pointe balaye ligne après ligne un plan parallèle à la surface de l'échantillon : on obtient ainsi une carte de l'intensité de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Toutefois, pour éviter que l'échantillon, très proche de la pointe, ne heurte accidentellement celle-ci, un système d'asservissement ajuste en temps réel la distance échantillon-pointe. La grandeur asservie dépend du mode de fonctionnement dans lequel l'AFM est utilisé.

Pour mesurer la force F d'interaction pointe-échantillon, la pointe est fixée à l'extrémité d'un ressort-lame, également appelé levier (*cantilever*), long d'environ 100 à 200 μm et encastré dans un support fixe. La force F ressentie par la pointe est transmise au levier qui subit alors une déflexion δz :

$$F = k\delta z \quad (56)$$

où k est la constante de raideur du levier.

La déflexion du levier est actuellement mesurée optiquement, par réflexion sur sa surface supérieure de la lumière issue d'un laser (Figure 155).

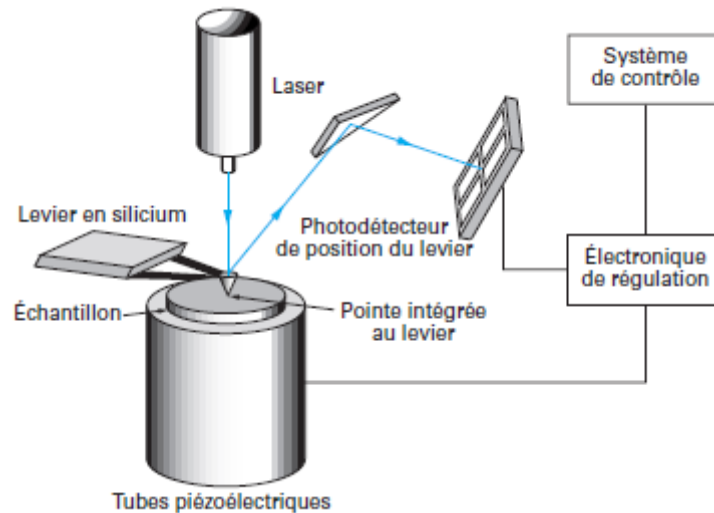


Figure 155. Principe général de l'AFM.²⁶³

La position du rayonnement réfléchi est détectée à l'aide d'une photodiode à 4 quadrants (Figure 156). On en déduit la déflexion puis, à l'aide de l'équation (56), la force d'interaction entre la pointe et un point donné de la surface de l'échantillon. Comme on peut mesurer des déflexions inférieures à 0,1 nm et que les constantes de raideur des leviers s'échelonnent de 0,1 à 100 N/m, les forces mesurables sont de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-8} N. Ceci permet de mesurer les forces répulsives (répulsion stérique) et attractives (forces van der Waals, liaison hydrogène, forces capillaires, forces coulombiennes, ...) ressenties par la pointe, située par rapport à l'échantillon à une distance allant de quelques centièmes de nm à une dizaine de nm.

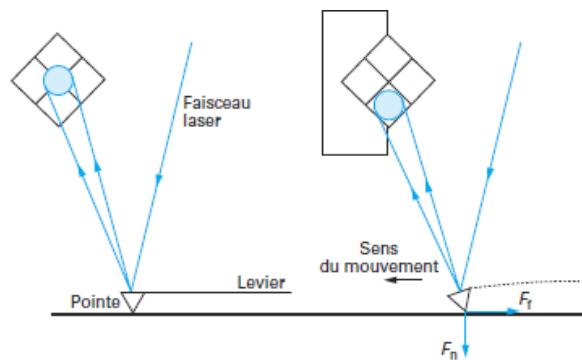


Figure 156. Photodétection de la déflexion à l'aide d'une photodiode à quatre quadrants.²⁶³

Un AFM peut être utilisé en mode contact. Dans ce cas, la pointe et l'échantillon sont en contact (c'est-à-dire qu'on se trouve sur le mur répulsif de la surface) et l'asservissement de la distance pointe-échantillon se fait sur l'intensité de la force d'interaction pointe-échantillon. La variation de la distance pointe-échantillon qui en résulte est alors le reflet du relief de la surface. On obtient, dans ce cas, la cartographie de la topographie de surface de l'échantillon. L'inconvénient de ce mode est que si l'échantillon n'est pas indéformable, le passage de la pointe au contact de l'échantillon déforme celui-ci voire peut l'user de manière irrévocable. Dans le cas d'échantillons mous, on utilise des leviers de constante de raideur la plus faible possible (0,01 N/m, par exemple).

De manière à ne pas modifier les surfaces molles, comme celles de films de polyélectrolytes, on préfère, en général, travailler en mode contact intermittent (*tapping mode*). Dans ce mode, un générateur d'oscillations mécaniques fait subir au levier des oscillations forcées de haute fréquence (autour de 300 kHz ie près de la fréquence propre de l'oscillateur constitué par l'ensemble levier+pointe), bien supérieures aux fréquences caractéristiques du balayage. À chaque oscillation, la pointe vient heurter la surface de l'échantillon. La distance moyenne pointe-échantillon est choisie plus grande que dans le cas du mode contact : les interactions pointe-échantillon sont alors minimisées puisque le contact de la pointe avec le mur répulsif de la surface n'est qu'intermittent. Ceci diminue le risque d'endommagement de l'échantillon. De plus, comme les oscillations sont de grande amplitude, l'énergie emmagasinée par l'oscillateur est suffisamment importante pour permettre à la pointe de surmonter les effets de capillarité et ne pas rester piégée par le film liquide présent sur sa propre surface et à la surface de l'échantillon. En mode *tapping*, l'asservissement de la distance pointe-échantillon s'effectue sur l'amplitude de l'oscillation (typiquement entre 20 et 100 nm) : on obtient alors des images de type « hauteur ». Les décalages en distance pointe-échantillon réalisés pour tenir la consigne permettent de remonter à la topographie de la surface de l'échantillon. En effet, sans cet asservissement, on observerait une diminution de l'amplitude de la vibration de l'oscillateur due à l'interaction pointe-échantillon par rapport à l'amplitude de l'oscillation libre (Figure 157).

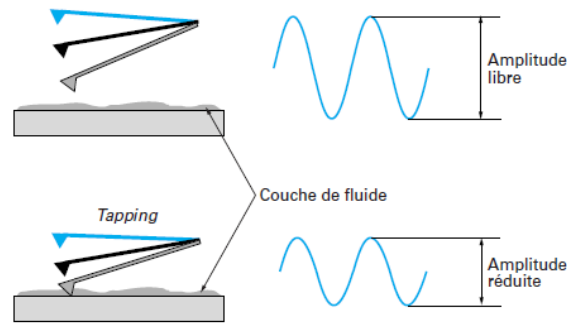


Figure 157. AFM : mode intermittent ou « tapping » :
variation de l'amplitude de l'oscillation forcée due à l'interaction de la pointe avec la surface
de l'échantillon.²⁶³

La mesure supplémentaire du décalage de phase entre le générateur des oscillations mécaniques du levier et l'oscillateur permet d'en déduire des informations relatives à la dissipation d'énergie dans l'échantillon. Cette dissipation dépend des propriétés viscoélastiques ou de mouillage de la surface. Les images obtenues sont dites « images de phase ». Même si l'interprétation des contrastes dans les images de phase n'est pas toujours évidente et dépend des conditions expérimentales de la mesure, elles offrent néanmoins un éclairage complémentaire intéressant par rapport aux images de hauteur. Le déphasage $\Delta\varphi_0$ obtenu lorsqu'on étudie des polymères et peut s'exprimer par :

$$\Delta\varphi_0 = (\langle a \rangle)^{0,5} E^* \left(\frac{Q}{k} \right) \quad (57)$$

où $\langle a \rangle$ représente l'aire de contact moyenne pointe-échantillon, E^* le module d'élasticité effectif du système pointe-échantillon, Q le facteur de qualité et k la constante de raideur du levier. Le module d'élasticité effectif du système pointe-échantillon est défini par :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (58)$$

avec E_1, E_2 modules d'Young et ν_1, ν_2 les coefficients de Poisson respectivement de la pointe et de l'échantillon.

Ce déphasage $\Delta\varphi_0$ dépend des conditions de balayage choisies :

- si le rapport entre l'amplitude libre d'oscillation du levier et l'amplitude asservie d'oscillation du levier est faible, la pointe indente peu la surface. Dans ce cas, le déphasage dépend principalement du module d'élasticité effectif du système pointe-échantillon :

$$\Delta\varphi_0 \propto E^* \quad (59)$$

et, à condition que l'échantillon ait un module d'élasticité bien plus faible que celui de la pointe, le déphasage est important sur les zones de l'échantillon de module d'élasticité fort et il est faible sur les zones de l'échantillon de faible module d'élasticité : on parle de conditions de *soft tapping* ;

- si le rapport entre l'amplitude libre d'oscillation du levier et l'amplitude asservie d'oscillation du levier est important, la pointe indente fortement les zones molles de l'échantillon. Dans ce cas, le déphasage est principalement gouverné par la valeur moyenne de l'aire de contact moyenne pointe-échantillon :

$$\Delta\varphi_0 \propto (\langle a \rangle)^{0,5} \quad (60)$$

et, dans ce cas, le déphasage est important sur les zones de l'échantillon de faible module d'élasticité et il est faible sur les zones de l'échantillon de fort module d'élasticité : on parle de conditions de *hard tapping*.

Enfin, l'AFM peut également être piloté en mode force (*peak force tapping*). Dans ce cas, pour chaque pixel, une courbe de force est mesurée. Son exploitation permet, après étalonnage, le calcul de grandeurs géométriques (hauteur) ou mécaniques (module d'Young, dissipation, adhésion) en chaque pixel, valeurs qui peuvent être utilisées pour construire les images de même nom.²⁶⁵⁻²⁶⁹

De manière générale, l'AFM permet d'atteindre des résolutions latérales et verticales de l'ordre du nanomètre dans les conditions idéales.

G. CONDUCTIMÉTRIE DE FILMS MINCES^{97,270}

1. CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

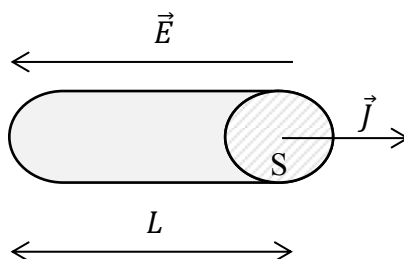


Figure 158. Conducteur cylindrique parcouru par un courant électrique.

Soit un conducteur parcouru par un courant électrique de densité \vec{J} ($\text{C.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} (V.m^{-1}) (Figure 158). La conductivité électrique σ du matériau, supposé homogène, constitutif de ce conducteur est définie par la loi d'Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (61)$$

et s'exprime en S.m^{-1} , ou, plus usuellement dans le domaine des semi-conducteurs, en S.cm^{-1} . Son inverse ρ est appelé résistivité électrique ($\text{S}^{-1}.\text{m}$ ie $\Omega.\text{m}$). Les ordres de grandeurs des conductivités de matériaux organiques et inorganiques courants sont donnés sur la Figure 159.

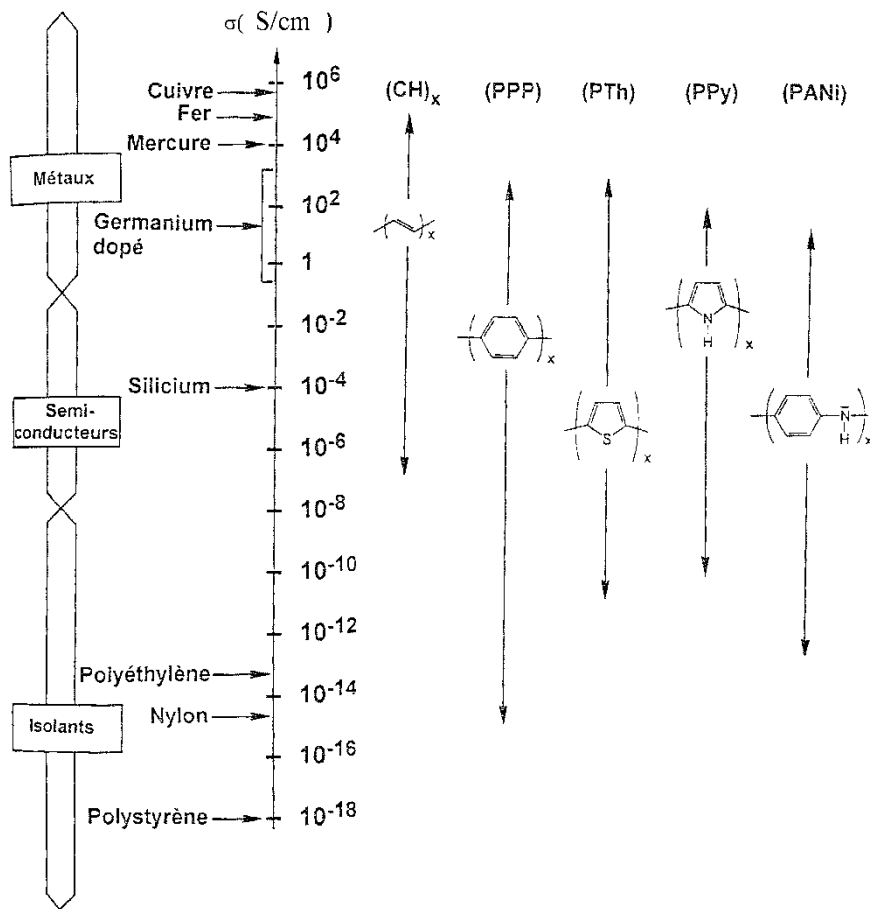


Figure 159. Échelle de conductivité : comparaison des polymères conducteurs électroniques avec des conducteurs, semi-conducteurs et isolants classiques. La double-flèche \leftrightarrow indique le domaine de conductivité de l'état dédopé (valeur inférieure) à l'état complètement dopé (valeur supérieure).²⁷¹

À une température T donnée, cette conductivité est une caractéristique intrinsèque du matériau, dépendant de la densité et de la mobilité des porteurs qu'il contient. Elle est en particulier indépendante de la géométrie du conducteur étudié.

Pour un conducteur cylindrique tel que celui représenté en [Figure 158](#), la résistance R (Ω) selon :

$$R = \frac{\rho L}{S} = \frac{L}{\sigma S} \quad (62)$$

où L représente la longueur du cylindre et S la surface de sa section parcourue par le courant.

2. RÉSISTANCE CARRÉE

Dans le dispositif expérimental appelé méthode des quatre pointes (cf. infra), la conductivité σ d'un film mince est obtenue à partir de la mesure de sa résistance carrée R_{\square} (sheet resistance) et de celle de son épaisseur.

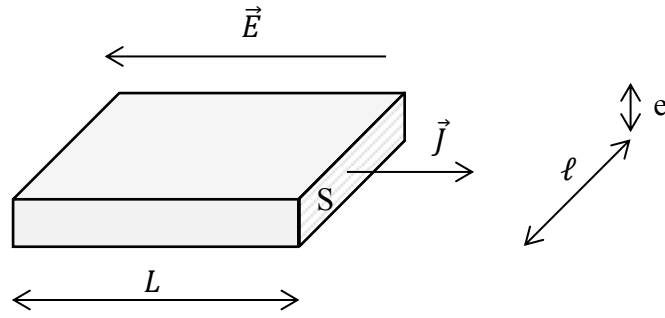


Figure 160. Film mince parcouru par un courant électrique.

La résistance carrée R_{\square} d'un conducteur en forme de film mince d'épaisseur constante e tel que celui représenté en Figure 160 est définie par :

$$R_{\square} = \frac{1}{\sigma e} \quad (63)$$

Contrairement à la conductivité, la résistance carrée n'est pas intrinsèque au matériau du film mais dépend de l'épaisseur de celui-ci.

À partir des équations (62) et (63), on obtient :

$$R_{\square} = R \frac{\ell}{L} \quad (64)$$

où ℓ représente la largeur du film
d'où :

$$R_{\square} = R \text{ si } \ell = L \quad (65)$$

La résistance carrée d'un film s'identifie ainsi à sa résistance lorsque le film est carré, d'où son nom. Ces deux résistances, de même dimension, s'expriment par conséquent dans la même unité, ie en ohms. Toutefois, pour les distinguer, certains auteurs préfèrent utiliser l'ohm par carré (*ohm per square*) (noté Ω/\square ou Ω/sq) comme unité de résistance carrée.

D'après (64), la conductivité σ du matériau constitutif d'un film mince s'obtient à partir de la mesure de sa résistance carrée et de celle de son épaisseur.

ANNEXE 2 : ARTICLE « MÉTHODE 2-EN-1 »

Langmuir

Article

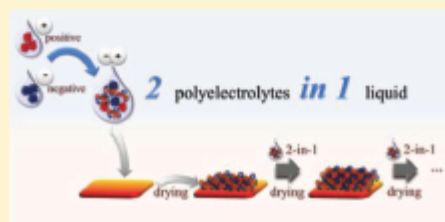
pubs.acs.org/Langmuir

New 2-in-1 Polyelectrolyte Step-by-Step Film Buildup without Solution Alternation: From PEDOT-PSS to Polyelectrolyte Complexes

Christine de Saint-Aubin,[†] Joseph Hemmerlé,[‡] Fouzia Boulmedais,^{§,||} Marie-France Vallat,[†] Michel Nardin,[†] and Pierre SchAAF^{¶,§,||}[†]Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC 7228 – UHA, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse cedex, France[‡]Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, UMR 977, 11, rue Humann, 67085 Strasbourg cedex, France[§]Centre National de la Recherche Scientifique, Institut Charles Sadron, UPR 22, 23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg cedex 2, France^{||}International Center for Frontier Research in Chemistry (icFRC), 8 allée Gaspard Monge, 67083 Strasbourg, France

Supporting Information

ABSTRACT: Although never emphasized and increasingly used in organic electronics, PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)) layer-by-layer (lbl) film construction violates the alternation of polyanion and polycation rule stated as a prerequisite for a step-by-step film buildup. To demonstrate that this alternation is not always necessary, we studied the step-by-step construction of films using a single solution containing polycation/polyanion complexes. We investigated four different systems: PEDOT-PSS, bPEI-PSS (branched poly(ethylene imine)-poly(sodium 4-styrene sulfonate)), PDADMA-PSS (poly(diallyl dimethyl ammonium)-PSS), and PAH-PSS (poly(allylamine hydrochloride)-PSS). The film buildup obtained by spin-coating or dipping-and-drying process was monitored by ellipsometry, UV-vis-NIR spectrophotometry, and quartz-crystal microbalance. The surface morphology of the films was characterized by atomic force microscopy in tapping mode. After an initial transient regime, the different films have a linear buildup with the number of deposition steps. It appears that, when the particles composed of polyanion-polycation complex and complex aggregates in solution are more or less liquid (case of PEDOT-PSS and bPEI-PSS), our method leads to smooth films (roughness on the order of 1–2 nm). On the other hand, when these complexes are more or less solid particles (case of PDADMA-PSS and PAH-PSS), the resulting films are much rougher (typically 10 nm). Polycation/polyanion molar ratios in monomer unit of the liquid, rinsing, and drying steps are key parameters governing the film buildup process with an optimal polycation/polyanion molar ratio leading to the fastest film growth. This new and general lbl method, designated as 2-in-1 method, allows obtaining regular and controlled film buildup with a single liquid containing polyelectrolyte complexes and opens a new route for surface functionalization with polyelectrolytes.



INTRODUCTION

Among different surface functionalization methods, the layer-by-layer (lbl) method, introduced independently by Iler and Kirkland in 1965–1966,^{1,2} was extended to polyelectrolyte multilayers by Decher in the 1990s.³ This method has become one of the most versatile and popular tools for surface functionalization,⁴ enabling covering surfaces of all types and shapes with films of well-defined composition and tailored thicknesses.

Polyelectrolyte multilayers result from the alternate deposition of polyanions and polycations onto a substrate.³ The versatility of the lbl method lies in the large variety of the compounds that can be deposited: polyelectrolytes,³ proteins,⁵ polysaccharides,⁶ clays,⁷ and more generally inorganic nanoparticles,^{8,9} and recently polyelectrolyte complexes.^{10–20} Thus, depending on the pursued aim, surfaces with well-defined properties can be obtained: conductive surfaces by using

multilayers containing for example PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))^{21–34} (Table 1), anti-inflammatory ones by using suitable peptides³⁵ or mechanically responsive ones by using polyelectrolytes depositing on silicon³⁶ to mention only some striking examples.

It is well-accepted that polyelectrolyte multilayer buildup processes require the alternation of a positive and negative excess charge (charge overcompensation) after each deposition step. Cohesion of polyelectrolyte multilayers is thus essentially based on electrostatic interactions even if other types of intermolecular forces can also come into play.³⁷ Yet, at least one of the deposited species must be of polymeric nature. On one hand, the bond multiplicity accounts for the enthalpic

Received: March 26, 2012

Revised: May 17, 2012

Published: May 17, 2012



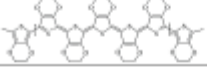
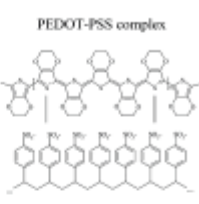
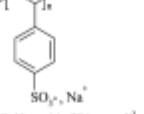
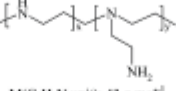
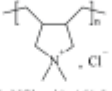
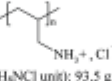
ACS Publications

© 2012 American Chemical Society

8681

doi.org/10.1021/la301254a | Langmuir 2012, 28, 8681–8691

Table 1. Chemical Formulae of the Polyelectrolytes Used in the Present Work and Monomer Unit Molar Masses Used to Describe Them; Schematic Representation of the PEDOT-PSS Complex

PEDOT		PEDOT-PSS complex	
PSS	 $\text{M}(\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na})$ unit: 206 g mol ⁻¹	bPEI	 $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})$ unit: 43 g mol ⁻¹
PDADMA	 $\text{M}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl})$ unit: 161.5 g mol ⁻¹	PAH	 $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl})$ unit: 93.5 g mol ⁻¹

stability of the obtained multilayered structures. On the other hand, the entropic stability is rooted in the structural disorder increase coming from the release after multilayer construction of most of the counterions initially bound to the deposited polyelectrolytes.³⁸

If the alternate 1bl method offers plenty of surface functionalization possibilities, it is not devoid, however, of drawbacks inherent in its very nature. For example, if one has decided to deposit a species chosen for a specific property, a complementary species has to be assigned to it, and most often, this association dilutes this desired property. This is typically what happened for electrically conducting multilayer films in which the globally negative PEDOT-PSS was associated with a generally nonconducting polycation^{21–34} to satisfy to the charge alternation rule. Yet, this generally takes place at the expense of the conductivity, due to the adjunction of a nonconductive polycation.^{34–36} PEDOT-PSS is an interesting example, since it is a zwitterionic yet globally negatively charged compound widely used in photovoltaics, OLEDs (organic light-emitting diodes), or photodiodes. Surprisingly, it was also reported that such devices can be obtained from aqueous suspensions of the negatively charged PEDOT-PSS deposited step-by-step on the fit substrate by spin-coating,^{39–41} inkjet printing,^{42–44} or spraying⁴⁵ processes without any alternation with a positively charged species. This thus seems to violate the alternation rule that has been postulated as a prerequisite for film buildup by the multilayer community. This aspect, as well as the required conditions for such a buildup, have, however, not been addressed and not even mentioned in those papers. This observation raises the question of the necessity of a charge alternation in the step-by-step film buildup based on electrostatic interactions. In other words, could a new 1bl method, designated as *2-in-1 method*, be invented which would implicate the deposition of a single zwitterionic species or a polyanion/polycation complex liquid? This new 2-in-1 method would offer

the advantages of the alternate 1bl method—now qualified as traditional—but at the same time, it would overcome the traditional one's limits, mainly the necessary charge alternation.

To answer these questions, we first went back to the PEDOT-PSS example to confirm and extend some of the results mentioned in the organic electronics literature. Then, we generalized these observations with bPEI-PSS (branched poly(ethyleneimine)-poly(sodium 4-styrenesulfonate)), PDADMA-PSS (poly(diallyldimethylammonium)-PSS), and PAH-PSS (poly(allylamine hydrochloride)-PSS) complexes to demonstrate the general feasibility of the 2-in-1 method. These complexes were chosen because these polyelectrolytes belong to the most employed ones in traditional alternate 1bl method. The film construction was followed by ellipsometry, UV–vis-NIR spectrophotometry, and QCM (quartz crystal microbalance). The obtained 2-in-1 films were also characterized by atomic force microscopy in tapping-mode (AFM).

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT-PSS) 1:3 wt % dispersion in H₂O (conductive grade), poly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS) ($M_w \sim 70\,000$ g mol⁻¹), branched poly(ethyleneimine) (bPEI) solution ($M_w \sim 75\,000$ g mol⁻¹; 50 % (w/v) in H₂O), poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMA) solution ($M_w \sim 100\,000$ –200 000 g mol⁻¹; 20 wt % in H₂O), and poly(allylamine hydrochloride) (PAH) ($M_w \sim 56\,000$ g mol⁻¹) were purchased from Aldrich. All the products were used as received. The formulas of the different products are shown in Table 1. Water purified via reverse osmosis (Millipore Elix system, min. 5 MΩ cm, max. 15 MΩ cm) was the solvent used for all except QCM experiments. For the QCM experiments, Milli-Q water (Milli-Q Plus system, Millipore, Billerica, MA) was used. Phosphorus n-doped [100] oriented silicon wafers were obtained from Mat Technology (Morangis, France). Quartz slides were bought from Hellma (Paris, France). Gold-coated QCM (quartz crystal microbalance) sensors from Q-Sense AB (Gothenburg, Sweden) were used for QCM experiments.

Preparation of Substrates. Two kinds of substrates were used, silicon wafers and quartz slides. Silicon-oxide-on-silicon substrates were prepared by cutting silicon wafers to approximately 5 mm × 10 mm pieces, rinsing them with cyclohexane and drying them under a nitrogen stream. This cleaning was sufficient because of the buffering role of the precursor layers (see below) directly deposited on the substrate. Quartz slides were rinsed with water and ethanol and dried under a nitrogen stream.

Preparation of Spin-Coated Films. A TP6000 with CT60 controller (Karl Suss, Saint Jeoire, France) spin-coater was used for the preparation of the spin-coated films.

(bPEI-al-PSS)₂ Precursor Layers. If necessary (see below), underlying precursor layers built by alternate depositions of bPEI and PSS aqueous solutions were applied onto the silicon or quartz substrate. Therefore, a 0.6 mg/mL ultrasonicated aqueous solution of the positively charged bPEI ($pK_a = 8.2$ – 8.3 ⁴⁶) was manually spread over the whole surface of the negatively charged substrate and immediately spin-coated during 30 s at 5000 rpm, with an initial acceleration of 5000 rpm/s. A 0.7 mg/mL solution of the negatively charged PSS ($pK_a = 1$ ⁴⁷) was then deposited in the same manner, without any intermediate rinsing or further drying. The whole procedure was repeated to obtain precursor layers designated as (bPEI-al-PSS)₂, “al” meaning that the two substances, bPEI and PSS, were *alternatively* deposited. In other words, (bPEI-al-PSS)₂ represents a system where bPEI, PSS, bPEI, and finally PSS were successively deposited.

(bPEI-al-PSS)₂ (PEDOT- α -PSS)_n System. A 0.25 wt % PEDOT-PSS dispersion, obtained by diluting the commercial one, was spread over the whole surface of a (bPEI-al-PSS)₂ covered substrate and spin-coated in the same manner as for the precursor layers. The process was repeated *n* times to reach a system designated as (PEDOT- α -PSS)_{*n*}; “ α ” meaning that the PEDOT-PSS complex between the two

substances PEDOT and PSS was deposited n times. Because both positive and negative species were simultaneously present in the unique mixture used for the film buildup, we named this step-by-step method the 2-in-1 method. Following this nomenclature, the entire deposited system, including the precursor one, was designated as $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ ($\text{PEDOT-}\alpha\text{-PSS}$) $_n$, n referring to the deposition number. We intentionally avoid calling n the "layer number", because n does not necessarily describe the deposition of a complete monolayer of matter.

$(\text{bPEI-al-PSS})_2$ ($\text{bPEI-}\alpha\text{-PSS}$) $_n$ System. Mixtures of bPEI complexed by PSS were obtained by adding ultrasonicated bPEI aqueous solutions of desired concentrations to known NaPSS masses diluted in smallest water volumes. After adjusting to the appropriate volume, the mixtures were thoroughly shaken. The concentrations in monomer of each polymer were in the range 10^{-2} – 10^{-3} mol/L in the final solution of adjusted bPEI to PSS molar ratio in monomer unit (the molar ratios are calculated from the mass concentration of each polyelectrolyte divided by the mass of corresponding monomer unit as given in Table 1). Care had to be taken during the preparation of these mixtures, as we observed that reversing the order of mixing hindered the subsequent film buildup. To obtain a film of a given composition, one such mixture was spread over the entire surface of a $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ covered substrate and spin-coated in the same manner as for the precursor layers. This was repeated n times. Following our nomenclature, the entire deposited system, including the precursor one, was thus designated as $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ ($\text{bPEI-}\alpha\text{-PSS}$) $_n$.

$(\text{bPEI-al-PSS})_2$ (PDADMA- α -PSS) $_n$ and $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ (PAH- α -PSS) $_n$ System. Mixtures containing PDADMA (respectively, PAH) complexed by PSS were prepared by mixing together PDADMA (respectively, PAH) and PSS aqueous solutions at a desired concentration (concentrations in monomer of each polymer in the range 10^{-2} – 10^{-4} mol/L). The $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ (PDADMA- α -PSS) $_n$ (respectively, $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ (PAH- α -PSS) $_n$) systems were then obtained analogously to the $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ ($\text{bPEI-}\alpha\text{-PSS}$) $_n$ systems.

Preparation of Films Followed by Quartz Crystal Microbalance (QCM). Prior to use, Au-covered quartz crystals and QCM-E4 apparatus (Q-Sense) were rinsed successively with water, Hellmanex 2%, water, 0.1 mol/L aqueous HCl, and water, and finally dried with compressed air.

$(\text{bPEI-al-PSS})_2$ ($\text{PEDOT-}\alpha\text{-PSS}$) $_1$ System. During the experiment, the quartz crystal was first put into contact with water during 3 min. Then, the $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ precursor layers were adsorbed on the crystal. Therefore, 0.6 mL of one polyelectrolyte at a flow rate of 1 mL/min was flown over the crystal and then left at rest for 5 min. Afterward, the sample was rinsed with 0.6 mL Milli-Q water at a flow rate of 1 mL/min, then left at rest for another 5 min. These durations were sufficient to reach constant values for the frequency changes and hence constant amounts of the deposited polyelectrolytes. The same procedure was repeated to reach the whole $(\text{bPEI-al-PSS})_2$ precursor layers. The attempts to deposit a 0.25 wt % PEDOT-PSS dispersion (obtained as explained earlier) onto these precursor layers are described in the Results and Discussion section.

$(\text{PEI-}\alpha\text{-PSS})_1$ and $(\text{PDADMA-}\alpha\text{-PSS})_1$ Systems. After contact with water during 3 min, the clean quartz crystal was put into contact with the $\text{PEI-}\alpha\text{-PSS}$ or $\text{PDADMA-}\alpha\text{-PSS}$ liquid systems prepared as described above.

Ellipsometry. Null ellipsometric measurements were performed using the MultiScope (Optrel GBR, Berlin, Germany), operating at 532 nm at a 70° angle of incidence, with a beam spot of 0.6 mm. Measurements were made at six different spots on each sample, the data being acquired by the Optrel software *Multi*. The data were treated with the Optrel software *Eli*. The model used to calculate the thickness t and the real refractive index N of the studied polyelectrolyte system was composed of four parallel layers: a silicon layer with a refractive index of $N = 4.1501$ (real) and $k = 0$ (imaginary), a silicon oxide layer with $N = 1.4607$ and $k = 0$ and a thickness determined for each new sample, the studied polyelectrolyte system layer, and finally an air layer with $N = 1.0000$ and $k = 0$.

UV-vis-NIR Spectroscopy. UV-vis-NIR absorption of the samples was investigated using Lambda 750 (Perkin-Elmer, Shelton,

USA) or Evolution 220 (Thermo Scientific, Madison, USA) spectrometers. The PEDOT-PSS films were deposited on quartz slides precoated with $(\text{PEI-al-PSS})_2$ that were taken as reference. The PDADMA- α -PSS liquid systems were analyzed in glass cuvettes; the cuvettes filled with Millipore water were taken as reference.

Quartz Crystal Microbalance. The QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with dissipation-monitoring) experiments were performed on a QCM-E4 (Q-Sense) apparatus. The fundamental resonance frequency as well as the third, fifth, and seventh harmonics (respectively, near 5, 15, 25, and 35 MHz) of the gold-coated quartz supporting the multilayer system were acquired at 25 °C, using Q-soft401 2.0.1.288 software. As the Sauerbrey relationship⁴⁸ did not hold for our viscoelastic deposited films, the frequency shifts were directly used, without further mass calculations: a negative frequency shift was associated with a mass increase, a positive shift with a mass decrease. The dissipation factor D_f , which is a qualitative measure of the viscoelasticity of the film, was calculated by the Q-soft401 software: the higher D_f was, the more viscous the film.

Atomic Force Microscopy. Tapping-mode AFM images in air were acquired on Multimode Scanning Probe Microscopes Nanoscope III and IV (Digital Instruments Veeco Technology group, Plainview, USA) to study the morphology, rms (root-mean-square) roughness R_q and thickness of the constructed films. Nanoworld Arrow-NC silicon probes (radius of curvature <10 nm) were used for imaging the samples. Imaging was done at a fixed scan rate of 1 Hz (4 Hz for PEI-PSS samples) with a resolution of 512×512 pixels. The obtained images were processed with both Nanoscope 6.13r1 (Digital Instruments, Veeco) and WScM 3.0 (Nanotec Electronica S.L.) software.⁴⁹ The rms roughness R_q was calculated by the Nanoscope software from height images ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) after prior automatic plane fit and manual third-order flattening treatment to remove any tilt and bow artifacts. To measure the thickness of the deposited films, the samples were deliberately scratched with plastic micropipet tips and the thickness was obtained with the section tool of the Nanoscope software. Each thickness value is the result of 5 height measurements along the scratch.

Dynamic Light Scattering. DLS (dynamic light scattering) of backscattered light was measured at 25 °C using Vasco particle size analyzer (Cordouan Technologies, Pessac, France) operating with a laser at 657 nm. For each solution containing complexes to be tested, three samples were taken, and at least five measurements were made on each sample, the scattered light intensity fluctuation data being acquired by Cordouan Technologies NanoQ software. From these data, the Brownian diffusion coefficient was calculated by the software, using a Padé-Laplace inversion algorithm. The mean hydrodynamic diameters by the number of polymer complexes and complex aggregates dispersed or solubilized in water were obtained via the Stokes-Einstein law. For these calculations, a refractive index of 1.33 and a dynamic viscosity of 0.894 mPas were taken for the water solvent, and a real refractive index of 1.590 was taken for the polymer particles.

RESULTS AND DISCUSSION

Nanometric PEDOT-PSS Films Obtained by the 2-in-1 Method. PEDOT-PSS is a complex between PEDOT (Table 1), an oligomer of 6 to 18 structural units⁵⁰ and PSS (Table 1), a strong polyelectrolyte ($\text{p}K_a = 1$)⁴⁷ of 100 to 1000 structural units, depending on the molar mass.⁵¹ Part of PEDOT's structural unit in the PEDOT-PSS is positively charged because of an electron loss during the synthesis of PEDOT by EDOT oxidation.⁵¹ PSS is a negatively charged polymer in aqueous solution, as the great majority of its sulfonic acid groups are deprotonated in sulfonates SO_3^- at all pH values. The interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT-PSS complex is thus electrostatic (Table 1). In the PEDOT-PSS complex, many PEDOT oligomers bind to the long chain of PSS.⁵⁰ The commercial aqueous suspension is composed of PEDOT-PSS chains (~5%) swollen by water (~95%) forming

gel particles (diameter of about 40 nm),⁵⁰ suspended in water. The monomeric ratio of PEDOT to PSS of the commercial aqueous suspension used was 0.8.⁵² As the negative charges of PSS are in excess with respect to the positive charges of PEDOT, the PEDOT-PSS complex is globally negatively charged. The nonagglomeration of the PEDOT-PSS gel particles comes from the electrostatic repulsion between the excess sulfonates pointing out of each of these particles. Besides, deposited PEDOT-PSS gel particles show a core richer in PEDOT than the outer shell, the latter being enriched in PSS.^{53,54}

Our work starts with the successful buildup of PEDOT-PSS films by successively depositing PEDOT-PSS on itself using a spin-coater. Figure 1 (upper curve) shows the evolution of the

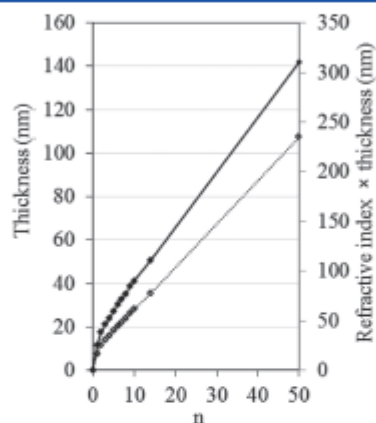


Figure 1. Film thickness (filled diamond-shaped symbols) and product of the film refractive index and thickness (empty diamond-shaped symbols), obtained by ellipsometry, of a spin-coated (PEDOT- α -PSS)_n film built on a Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ wafer, as a function of the deposition number n . Note that the curves serve only as a guide for the eye.

thickness, determined by ellipsometry, of a (PEDOT- α -PSS)_n film built on Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ as a function of the number of deposition steps n . The film thickness increases steadily with the increase of the deposition number. Furthermore, the growth becomes perfectly linear after an initial transient regime of approximately five deposition steps (linear regression coefficient of 0.9996 calculated on the linear part of the curve). The film growth rate in the linear regime is equal to 2 nm/deposition. Exactly the same linear buildup, with the same growth rate, was also observed with one layer of bPEI as a precursor layer instead of (bPEI- α -PSS)₂ (data not shown). After the initial transient regime, the growth process is independent of the substrate. It should, however, be noted that at least one bPEI precursor layer is necessary for the film buildup on the silicon wafer, as shown by the failure of PEDOT-PSS deposition on the bare substrate. Moreover, after one year storage under ambient conditions, the film thickness remained unchanged proving the stability of the film.

The product of the film thickness and refractive index, directly proportional to the deposited mass, follows the same behavior as the thickness versus the deposition number (Figure 1 lower curve). After the initial transient regime, the deposited mass increases linearly as the deposition number increases.

Complementarily, Figure 2 illustrates how the UV-vis-NIR spectrum, measured between 190 and 1000 nm, of a spin-coated (PEDOT- α -PSS)_n film built on precoated (bPEI- α -PSS)₂ quartz substrate evolves with successive deposition steps. PEDOT's polaronic (peak around 840 nm) and bipolaronic (band extending until the short wavelength infrared) absorptions⁵⁰ as well as peaks at 192 and 224 nm characteristic of styrene sulfonate increase with the deposition number n . More precisely, the absorbances, characteristic of both PEDOT and PSS, increase linearly (linear regression coefficient 0.9939 at 192 nm, 0.9867 at 224 nm, and 0.9952 at 910 nm) after an initial transient regime of approximately five deposition steps (insets in Figure 2). This confirms the linear increase of the mass of deposited PEDOT and PSS.

Let us now describe the surface morphology of spin-coated PEDOT-PSS films obtained with the 2-in-1 method. Figure 3a gives the 3D-height AFM image of a Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂

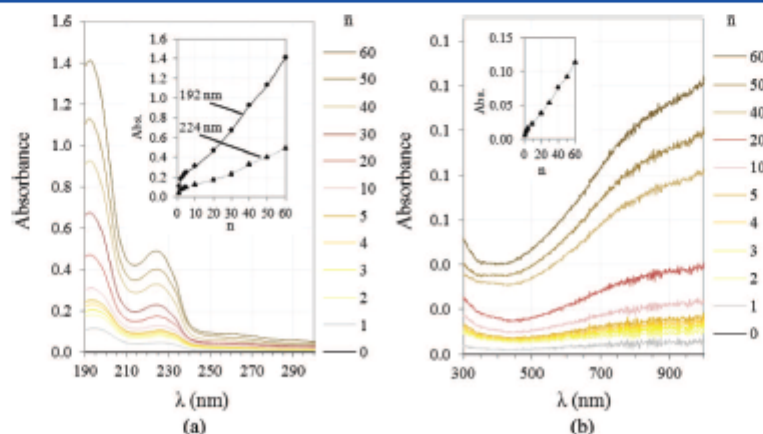


Figure 2. UV-vis-NIR absorbance spectrum (a) from 190 to 300 nm and (b) from 300 to 1000 nm, of a spin-coated (PEDOT- α -PSS)_n film, built on a (bPEI- α -PSS)₂ precoated quartz substrate, at different number of deposition n . Insets: evolution of the film absorbance (a) at 192 and 224 nm and (b) at 910 nm, plotted versus the deposition number n .

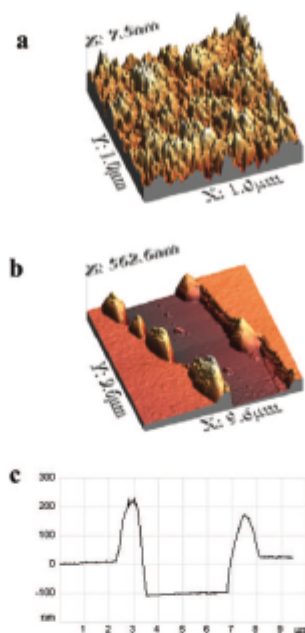


Figure 3. Tapping-mode AFM images of a spin-coated (PEDOT- α -PSS)₅₀ film built on a precoated Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ wafer: (a) 3D-height of a 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ surface of the film, (b) 3D-height of a 9.6 $\mu\text{m} \times 9.6 \mu\text{m}$ surface, and (c) the first-order flattened section of the height-image parallel to the z -axis of the scratched film.

(PEDOT- α -PSS)₅₀ film obtained by AFM in tapping mode. The granular structure observed is identical to the one obtained by several authors after a unique deposition of PEDOT-PSS with or without thermal annealing.^{55–59} (PEDOT- α -PSS) _{n} films are very smooth with a nanometric rms roughness of 0.8 nm. Moreover, these structure and roughness values remain constant all along the buildup from $n = 5$ to 50 (data not shown). The tuning of the film thickness keeping the roughness constant is valuable, since very smooth PEDOT-PSS films are needed in photovoltaic or OLED applications.^{45,59,60}

Another way to look at the surface morphology of 2-in-1 PEDOT- α -PSS films on another scale is given by Figure 3b,c, mapping a deliberate scratch made on the film. The section extracted from this mapping depicts as well the very small roughness of the 2-in-1 film. The scratch clearly emerges from a very smooth film which can be seen on both of its sides (obviously, abstraction has to be made of the clear piling up on both sides of the scratch, due to accumulation there of the matter extracted from the scratch). Additionally, the film thickness obtained from this section is 130 ± 20 nm. This result agrees, within the experimental errors, with the value of 112 ± 16 nm obtained for the same film by ellipsometry.

A careful analysis of the AFM images reveals that the films appear as composed of flat particles (1–3 nm in thickness) and of lateral dimension of the order of 41 ± 9 nm (see SI part I). This seems to indicate that the films form by sintering of the PEDOT-PSS gel-like particles initially present in solution, the sintering being due to the interdiffusion of the PEDOT-PSS chains.

To further investigate the 2-in-1 method applied to PEDOT-PSS, the influence of different parameters on the construction was studied. First of all, the results obtained by dipping-and-drying deposition of PEDOT-PSS were strictly analogous to the ones obtained by spin-coating; it is thus not the centrifuge force exerted during the spin-coating deposition that can explain the successful 2-in-1 PEDOT-PSS buildup (see SI part II-A). By contrast, attempts to make successive depositions of PEDOT-PSS within the QCM-apparatus failed. After a first PEDOT-PSS deposition, the construction nearly stopped (see SI part III): only a slight mass increase was observed, which was attributed to the completion of the PEDOT-PSS monolayer. What is missing in the QCM-apparatus deposition process with respect to the successful dipping-and-drying process is the drying step. It seems therefore reasonable to state that the drying step allows a restructuring of the upper part of the multilayer film that renders the surface more compatible for an additional deposition of PEDOT-PSS particles. Indeed, reversible structural changes have been observed after drying.⁶¹ PEDOT-PSS is known for being hygroscopic due to the hydrophilic property of PSS.^{62–64}

In a further experiment (Figure 4), each spin-coating deposition of the PEDOT-PSS suspension was followed by

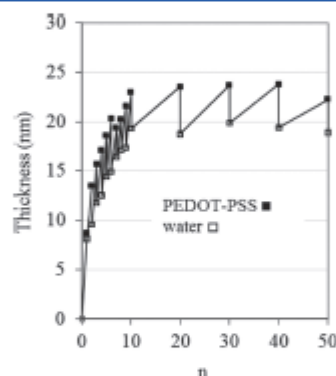


Figure 4. Film thickness, measured by ellipsometry, of a spin-coated (PEDOT- α -PSS) _{n} film built on a precoated Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ wafer as a function of deposition number n . The film was built by alternating spin-coating of PEDOT-PSS solutions (filled squares) and of water rinsing solution (empty squares). Note that the curve serves only as a guide for the eye.

spin-coating pure water in the same conditions. This rinsing step seems to hinder the film construction. The thickness of the film stabilizes at 20 nm after the first 10 deposition steps followed by 3 nm of thickness increase at each PEDOT-PSS deposition immediately lost at the rinsing step. During the first 10 deposition steps, the surface is probably covered with a monolayer of strongly attached PEDOT-PSS gel particles. The final thickness of 20 nm is reached when the coverage of the surface is total. This is supported by the fact that the diameter of the PEDOT-PSS gel particles is about 40 ± 10 nm (as measured by dynamic light scattering). The difference between both dimensions could come from the squashing of gel particles due to the adsorption on the underlying Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ layers. Similar flattening of block copolymer micelles upon adsorption was reported in the literature.^{65–67} After the monolayer formation when PEDOT-PSS is further deposited,

matter attaches very loosely. During the rinsing step, the loosely adsorbed, water-soluble⁶⁶ PEDOT-PSS moves back into the aqueous solution. The next deposition and rinsing steps occur exactly in the same manner, and therefore, no film construction can take place over the monolayer. In related experiments, the solubility of 2-in-1 PEDOT-PSS films was verified by immersion of the films in pure Millipore water for one hour. After this immersion, the film thicknesses were reduced to more than 90% of their initial value and the blue color characteristic of the films totally disappeared.

To conclude this first part of the paper, the 2-in-1 method applied to PEDOT-PSS is able to provide films of tailored nanothickness (2 nm per deposition step) with the same surface morphology^{55–59} and at least the same low roughness^{57,59} as the thicker films obtained after a unique deposition. Until now, nanofilms of PEDOT-PSS were obtained by the lbl method by alternating the negative PEDOT-PSS with a positively charged polyelectrolyte or with positively charged particles.^{21–34} Our work demonstrates that the sole PEDOT-PSS can be successfully deposited in nanometrically controlled thickness, without the need of charge alternation, thanks to the zwitterionic nature of PEDOT-PSS. The properties of PEDOT-PSS films, obtained by the 2-in-1 method, i.e., conductivity, transparency, stability, and low cost, are not, in essence, changed by the adjunction of a second species, as there is no second species. Although analogous multilayered PEDOT-PSS films were already obtained by a few teams, no systematic study of the layer-by-layer buildup was done. Only in rare cases, linear quasi step-by-step buildup was followed in a range of higher thicknesses (from 60 to 1450 nm per deposition step).^{39,41,44} In the other studies, the linear growth was brought up or supposed.^{40,42,43,45} Last but not least, to our knowledge, the question never arose of the possibility for such a deposition of PEDOT-PSS on PEDOT-PSS.

This result must be striking and proves that the lbl method has to be reconsidered in terms of charge alternation. It seems that this charge alternation is not necessary if local zwitterionic charge distributions are available. It becomes obvious that the PEDOT-PSS case should not be an isolated case. And indeed, we now generalize the 2-in-1 method by using other polyelectrolyte complexes.

Generalization of the 2-in-1 Method on Different Polyelectrolyte Complexes. Until the present work, films based on polyelectrolyte complexes were obtained by the traditional lbl method, i.e., by alternate deposition of the polyelectrolyte complex solution and another solution containing oppositely charged polyelectrolytes or polyelectrolyte complexes.^{10–20} Contrary to the traditional lbl method, the 2-in-1 method of deposition is based on successive depositions of the same solution containing the polyelectrolyte complexes and complex-aggregates.

We followed the buildup of different polyelectrolyte complexes films, on (PEI-al-PSS)₂ precursor layers, by the 2-in-1 method using a spin-coater. Complexes aqueous solution of bPEI-PSS, PDADMA-PSS, and PAH-PSS were, respectively, prepared at a molar polycation to polyanion ratio in monomer of 50, 0.24, and 2 (the molar ratios are calculated from the mass concentration of each polyelectrolyte divided by the mass of corresponding monomer unit as given in Table 1). In Figure 5, the buildup of bPEI- α -PSS, PDADMA- α -PSS, and PAH- α -PSS films was monitored by ellipsometry. The polyelectrolytes of these systems were chosen for their diversity in type (strong or weak), in molecular mass (chain length), and in shape

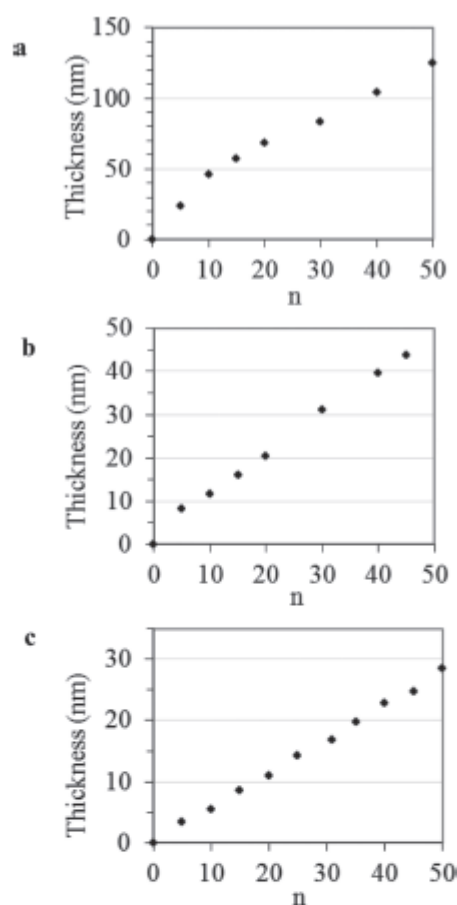


Figure 5. Thickness, measured by ellipsometry, as a function of the deposition number n of (a) (bPEI- α -PSS) _{n} film built with bPEI-PSS complex aqueous solution at a molar bPEI/PSS ratio of 50 in monomer, (b) (PDADMA- α -PSS) _{n} film built with PDADMA-PSS at a molar PDADMA/PSS ratio of 0.24 and (c) (PAH- α -PSS) film built with PAH-PSS at a molar PAH/PSS ratio of 2. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO₂/(bPEI-al-PSS)₂ wafer substrates.

(linear or branched). They also belong to the most studied polyelectrolytes in the lbl community. In our experiments, these polyelectrolytes were used in aqueous medium without ionic strength or pH adjustments. All the polyelectrolyte systems show linear growth of film thickness with an increase of the deposition number after an initial transient regime (linear regression coefficient of 0.997, 0.999, and 0.998, respectively, for bPEI- α -PSS, PDADMA- α -PSS, and PAH- α -PSS). Further experiments on bPEI-PSS and PDADMA-PSS complex solutions showed a similar film buildup without a precursor layer on the wafer substrate; this was not observed for the PEDOT- α -PSS previously.

Morphology of bPEI- α -PSS, PDADMA- α -PSS, and PAH- α -PSS films was monitored by AFM in tapping mode (Figure 6). In all cases, the film covers the entire substrate. The films seem granular, but depending on the polyelectrolyte complexes used, the size of the grains is different. The rms roughness is

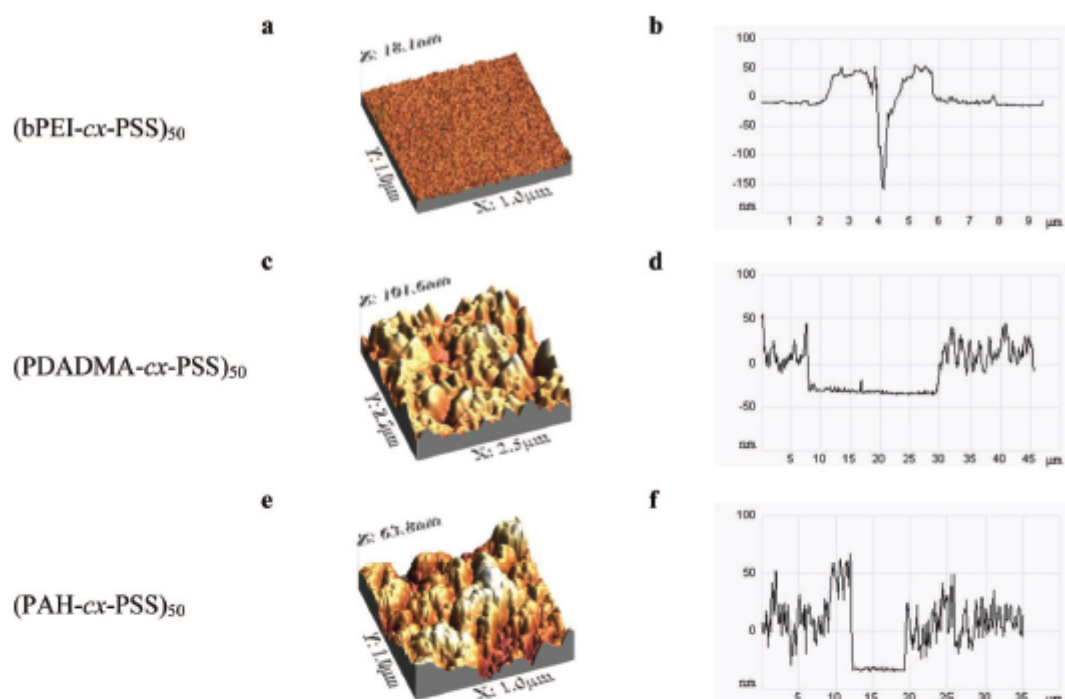


Figure 6. Tapping-mode AFM 3D-height images ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) and the respective section of the height-image after scratching of spin-coated (a) (bPEI- α -PSS)₅₀ film built with bPEI-PSS complexes aqueous solution at a molar bPEI/PSS ratio of 50 in monomer, (c) (PDADMA- α -PSS)₅₀ film built with PDADMA-PSS at a PDADMA/PSS molar ratio of 0.24 and (e) (PAH- α -PSS)₅₀ film built with PAH-PSS at a PAH/PSS molar ratio of 2. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ wafer substrates.

Table 2. Mean Size of Particle and Particle Aggregate of Polycation-PSS Complex^a

polycation-PSS complex	liquid: particle mean size (nm) (*)	film: lateral particle mean size (nm) (**)	liquid: particle aggregate mean size (nm) (*)	film: lateral particle aggregate mean size (nm) (**)
bPEI-PSS (bPEI/PSS = 50)	31 ± 4	40 ± 9	-	-
PDADMA-PSS (PDADMA/PSS = 0.24)	230 ± 60	270 ± 50	1000 ± 400	800 ± 400
PAH-PSS (PAH/PSS = 2)	160 ± 40	90 ± 20	600 ± 200	240 ± 80

^a(*) In the liquid solution or suspension, measured by DLS; (**) in the film built on precoated Si/SiO₂/(PEI- α -PSS)₂ wafer substrate, measured by tapping mode AFM. The polycation/PSS ratios given between brackets are the molar polycation to PSS monomer ratios. Size uncertainties are expressed as standard deviations (calculated over 15 values in the liquid samples and over 10 values in the film samples).

extending from ca. 10 nm for PDADMA- α -PSS and PAH- α -PSS films to less 0.5 nm for the bPEI- α -PSS films. Interestingly, these surface morphologies differ from the ones obtained for traditional alternate films of the same composition (see SI part IV). So, using the 2-in-1 method, different nanotextures can be tailored from different complexes, which is valuable, since some applications like sensors need high exchange surfaces, while others prefer lower ones.

As for the PEDOT-PSS case, when carefully analyzing the different AFM images, it appears that the films are composed of small particles or particle aggregates that are more or less interpenetrated (see SI part I). The lateral size of these particles or particle aggregates correlates fairly well with the mean size of the particles measured by dynamic light scattering in solution (Table 2).

In the case of bPEI- α -PSS, the thickness of the particles is on the order of 1–2 nm, whereas for PDADMA- α -PSS and PAH- α -PSS, it is on the order of 10–30 nm. The difference in

thickness between bPEI- α -PSS and the two other systems may be due to the fact that PEI is a branched polyelectrolyte so that the complexes it forms with PSS are much less dense than those between a linear polycation and a linear polyanion. The same argument may also explain the difference in morphology between the bPEI- α -PSS film whose roughness is small (0.5 nm for a film of 150 nm thickness) compared to that of the two other systems (ca. 7 nm for films of 50 nm thickness). Indeed, the fact that bPEI is branched does not allow for a tight interaction between bPEI and PSS so that the film should behave more or less like a liquid. This is further supported by the softness experienced during tapping-mode AFM analysis (see self-healing behavior of the scratches like in Figure 6b and hardly avoidable indentation during scanning like in SI part IB). This somewhat liquid behavior is then similar to what was observed for the PEDOT-PSS case. On the contrary, for linear polyanions and polycations, where the interactions are strong, as is expected for PSS-PAH and to a smaller extent for

PDADMA-PSS, the mobility of the polyelectrolytes should be more reduced and the small particles composing the films should behave more or less like small solid particles.

To gain deeper insight in the 2-in-1 method, the influence of different parameters was studied. First, the polycation/polyanion molar monomer unit ratio (designated as polycation/polyanion ratio) introduced in the liquid was varied for the PDADMA/PSS and bPEI/PSS systems. Figure 7a summarizes

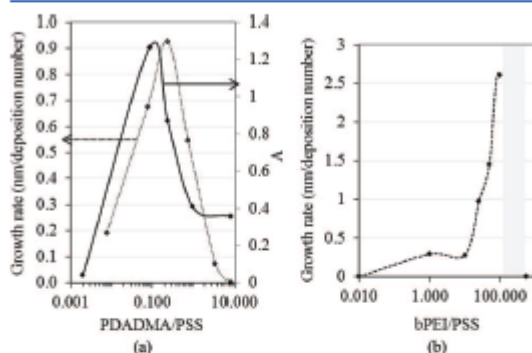


Figure 7. (a) Evolution (empty diamond-shaped symbols) of the PDADMA- α -PSS film growth rate, measured by ellipsometry and (filled diamond-shaped symbols) of the PDADMA/PSS liquid turbidity A , measured at 1 h by UV-vis spectroscopy at 500 nm as a function of the PDADMA/PSS ratio initially introduced in the complex liquid. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ wafer substrates. (b) Evolution of bPEI- α -PSS film growth rate, measured by ellipsometry, as a function of the bPEI/PSS ratio initially introduced in the liquid. In the shaded region, a hardly reproducible and nonregular film buildup occurs. The films were built applying the 2-in-1 method by spin-coating on precoated Si/SiO₂/(bPEI- α -PSS)₂ wafer substrates. Note that the curves serve only as a guide for the eye.

the film growth rate (in nm/deposition number) of PDADMA- α -PSS films obtained at different initial polycation/polyanion ratio. The growth rate was calculated in the linear growth regime (a growth rate equaling zero meaning that the film could not be constructed). The bell-shaped curve obtained indicates that the PDADMA/PSS ratio has a great influence on the film construction, with a maximum growth rate of 0.9 nm/deposition number obtained at PDADMA/PSS ratio of about 0.2. For smaller or higher ratios, the growth rate is diminished, and the film no longer builds for ratio over approximately 10.

A similar influence of the bPEI/PSS ratio was found on the bPEI- α -PSS film growth rate (Figure 7b). For overly small bPEI/PSS ratios (from 0.010 to 10), the film hardly builds up at all. At higher ratio between 10 and 100, a linear buildup is obtained with an increase of growth rate with the bPEI/PSS ratio (with a maximum growth rate of 2.6 nm/deposition number). If the bPEI/PSS ratio exceeds 100, no regular but rather an abrupt buildup is observed: the film thickness jumps to a high thickness of approximately 180 nm within less than 10 deposition steps and then stagnates or even diminishes. At a ratio of 540, no film buildup is observed at all. For a linear and controllable 2-in-1 bPEI- α -PSS film construction, it is thus advisable to maintain the bPEI/PSS ratio between 10 and 100.

To better understand the origin of the polycation/polyanion ratio influence on the 2-in-1 film buildup, we quantified the turbidity of the PDADMA/PSS liquid used for the different

buildups. The turbidity allows measurement of the presence of nonsoluble complexes, which belong to a new phase and thus diffuse incoming light. Figure 7a also plots the turbidity of the spin-coated liquid, measured by UV-vis spectrophotometric at 500 nm (a wavelength where neither PDADMA nor PSS absorb) as a function of the PDADMA/PSS ratio. The absorbance curve coincides within experimental error with the growth rate curve (Figure 7a), indicating a strong correlation between the structure of the liquid used for the film construction and the structure of the film itself. Hence, the presence of insoluble PDADMA- α -PSS complexes in the deposited solution allows film buildup by spin-coating using the 2-in-1 method. In the case of the bPEI- α -PSS system, the 2-in-1 method can be applied even if no visually detectable turbidity is observed for the entire tested ratio domain. Yet, this does not imply that no polyanion/polycation complexes form in solution, only that they are of too small size. In the case of bPEI- α -PSS, they are on the order of 30 nm as measured by dynamic light scattering. Consequently, the phase⁶⁹ or turbidity diagrams⁷⁰ that have already been established for many polyelectrolyte complexes may predict well the possibility of film buildup using the 2-in-1 method. This should accelerate the development of its use in the sense that, where coacervation has been detected, the 2-in-1 method might be applied with a good probability.

The dipping-and-drying process was compared to the spin-coating process (see SI part II). No bPEI- α -PSS films can be obtained with the dipping-and-drying process, whereas PDADMA- α -PSS films are successfully deposited by this process but with a lower growth rate. Hence, the deposition process can affect the success of the 2-in-1 method. In our spin-coating process, the solution is deposited in large excess on the whole surface of the substrate and spinning is started. The liquid is then first removed by the centrifuge force until the liquid film thickness reaches a critical size, which is on the order of a few micrometers.⁷¹ Once this critical thickness has been reached, the solution is entirely removed by evaporation of the solvent (water in our case) due to spinning. We never observed any film breakage during the whole procedure, and we ended with a dry film. When the spin-coating was performed in a humid atmosphere (closing the spin-coater), the film construction was much slower, indicating the importance of the drying step. By contrast, in the dipping-and-drying process, the excess material is first removed by drainage. The excess solution is then removed by a strong nitrogen stream so that not only the solvent, but also the complexes are evacuated, leading eventually to smaller film thicknesses. Yet, even in this case drying is absolutely necessary for the film to build up. For both bPEI- α -PSS and PDADMA- α -PSS systems, the film did not construct in the QCM apparatus where neither drying nor spinning take place (see SI part III) confirming the key role of drying. Intermediate rinsing steps affects the 2-in-1 film buildup (see SI part V). On one hand, the bPEI- α -PSS film builds up with a loss of construction linearity. On the other hand, the PDADMA- α -PSS film builds up with a slower growth rate. Furthermore and contrary to the PEDOT- α -PSS case, when 2-in-1 films of bPEI- α -PSS with a bPEI/PSS ratio of 50 or PDADMA- α -PSS with a PDADMA/PSS ratio of 0.24 or PAH- α -PSS with a PAH/PSS ratio of 2 are totally immersed in pure Millipore water for one hour, their thickness decreases only in a limited way (8%, 17%, and 5% thickness reduction, respectively, for films obtained after 50 depositions). This demonstrates the good stability of these 2-in-1 films in water.

Knowing the key roles of the polycation/polyanion ratio and the drying and rinsing steps, we can rationalize the success of the 2-in-1 method. During the deposition, which occurs under kinetic control (see, for example, the influence of the order of introduction of PEI and PSS in the Experimental Section or that of the deposition process—spin-coating vs dipping-and-drying), the complexes and the complex aggregates present in the deposited liquid attach to the substrate by electrostatic interactions between the surface and the local charges present in the complexes. During the drying step, through spin-coating or N_2 -stream, a reorganization of the deposited polyelectrolytes occurs that enables further complex or complex aggregate deposition. Without this reorganization, the film cannot build up. If the exact nature of this reorganization remains unclear, some phenomena can, however, be hypothesized. The reorganization could consist of a sole polyelectrolyte chain reorientation, which would produce a surface charge distribution more compatible with the next complexes to be deposited. It could also involve more vigorous global polyelectrolyte chain movements, permitted by the shear force due to the air movement and/or by the centrifugal force in the spin-coater, which here again would render charge compatibility with the next complexes to be deposited more satisfactory.

CONCLUSION

We have introduced a new 2-in-1 method of deposition of polyelectrolyte film consisting of successive depositions of the same liquid containing the polyelectrolyte complexes and complex-aggregates. This method allows control of the thickness at the nanometric scale to obtain thin polyelectrolyte films (<100 nm approx.). By analogy with the traditional alternate lbl method, parameters like ionic strength⁷² or pH⁷³ should most probably influence the 2-in-1 film buildup, enabling, for example, higher growth rates, if needed. Moreover, the surface morphologies of the 2-in-1 films can be different from the ones obtained with the traditional alternate lbl method for the same polyelectrolyte pair and with the same composition. It seems to appear that when the particles composed of polyanion/polycation complex aggregates in solution are more or less liquid (case of PEDOT-PSS and bPEI-PSS) the 2-in-1 method leads to smooth films. On the other hand, when these particles are more or less solid (case of PDADMA-PSS and PAH-PSS), the resulting films are much rougher. Yet, this conclusion needs to be further investigated. The 2-in-1 method offers new potentialities for the implementation of lbl film. From an industrial point of view, it simplifies the design of the equipment needed: it only takes a sole fluid circuit for a sole solution as well as the control of the deposition parameters, which do not need to be doubled. This new method is also promising to the numerous PEDOT-PSS users in the organic electronics domain, as it opens reproducible nanometric thickness control of very smooth films. Finally and above all, the 2-in-1 method enables the deposition of a unique complex, which is fundamental if it is the only species to be deposited and/or if this complex cannot be separated into its constituents. As so, the method outstrips the traditional one by avoiding the necessity of alternate deposition of positively and negatively charged species. This might be particularly valuable for the deposition of biological complexes formed by charged subunits, as polyelectrolyte/protein and polyelectrolyte/DNA complexes. Hence, the 2-in-1 method will take the advantage of the high amount of knowledge from the

traditional alternate lbl method, but at the same time, it will be able to go beyond the bonds of tradition.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Experimental data on lateral grain size of deposited complexes, studies of the effects of the deposition process (spin-coating vs dipping-and-drying, QCM film buildup), of the drying, and of the rinsing on the 2-in-1 method and comparison on the morphologies of the 2-in-1 vs alternate samples. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +33 (0)3 88 41 40 12. E-mail: schaaf@ics.u-strasbg.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

CdSA was supported by the French "Ministère de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et de la Vie associative" and by the French "Agence Nationale de la Recherche" (ANR-10-BLAN-0818 "Biostretch"). Thanks to Mohammad El Hajj Hassan for his contribution to UV-vis spectroscopic data collection.

REFERENCES

- Iler, R. K. Multilayers of colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* 1966, 21, 569–594.
- Kirkland, J. J. Porous Thin-Layer Modified Glass Bead Supports for Gas Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 1965, 37, 1458–1461.
- Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* 1997, 277, 1232–1237.
- Hammond, P. T. Engineering materials layer-by-layer: Challenges and opportunities in multilayer assembly. *AIChE J.* 2011, 57, 2928–2940.
- Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T. Layer-by-layer assembly of alternate protein polyanion ultrathin films. *Chem. Lett.* 1994, 2323–2326.
- Picart, C.; Schneider, A.; Etienne, O.; Mutterer, J.; Schaaf, P.; Egles, C.; Jessel, N.; Voegel, J.-C. Controlled Degradability of Polysaccharide Multilayer Films In Vitro and In Vivo. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1771–1780.
- Kleinfeld, E. R.; Ferguson, G. S. Stepwise Formation of Multilayered Nanostructural Films from Macromolecular Precursors. *Science* 1994, 265, 370–373.
- Kotov, N. A.; Dekany, L.; Fendler, J. H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 13065–13069.
- Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T. Formation of Ultrathin Multilayer and Hydrated Gel from Montmorillonite and Linear Polycations. *Langmuir* 1996, 12, 3038–3044.
- Schuetz, P.; Caruso, F. Multilayer thin films based on polyelectrolyte-complex nanoparticles. *Colloids Surf., A* 2002, 207, 33–40.
- Cho, J.; Quinn, J. F.; Caruso, F. Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Films Comprising Nanoblended Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2270–2271.
- Quinn, A.; Such, G. K.; Quinn, J. F.; Caruso, F. Polyelectrolyte Blend Multilayers: A Versatile Route to Engineering Interfaces and Films. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 17–26.
- Zhang, L.; Li, Y.; Sun, J.; Shen, J. Mechanically Stable Antireflection and Antifogging Coatings Fabricated by the Layer-by-Layer Deposition Process and Postcalcination. *Langmuir* 2008, 24, 10851–10857.
- Guo, Y.; Geng, W.; Sun, J. Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte–Polyelectrolyte Complexes for Multilayer Film Fabrication. *Langmuir* 2009, 25, 1004–1010.

- (15) Liu, X.; Dai, B.; Zhou, L.; Sun, J. Polymeric complexes as building blocks for rapid fabrication of layer-by-layer assembled multilayer films and their application as superhydrophobic coatings. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 497–504.
- (16) Zhang, L.; Sun, J. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte complexes for the fabrication of foam coatings with high loading capacity. *Chem. Commun.* 2009, 3901–3903.
- (17) Zhao, Q.; Qian, J.; An, Q.; Du, B. Speedy fabrication of free-standing layer-by-layer multilayer films by using polyelectrolyte complex particles as building blocks. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 8448–8455.
- (18) Zhang, L.; Sun, J. Layer-by-Layer Codeposition of Polyelectrolyte Complexes and Free Polyelectrolytes for the Fabrication of Polymeric Coatings. *Macromolecules* 2010, 43, 2413–2420.
- (19) Porcel, C. H.; Schlenoff, J. B. Compact Polyelectrolyte Complexes: “Saloplastic” Candidates for Biomaterials. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2968–2975.
- (20) Zeng, G.; Gao, J.; Chen, S.; Chen, H.; Wang, Z.; Zhang, X. Combining Hydrogen-Bonding Complexation in Solution and Hydrogen-Bonding-Directed Layer-by-Layer Assembly for the Controlled Loading of a Small Organic Molecule into Multilayer Films. *Langmuir* 2007, 23, 11631–11636.
- (21) Tang, Z.; Donohoe, S. T.; Robinson, J. M.; Chizzelli, P. A.; Wang, H.-L. Film formation, surface character, and relative density for electrochromic PEI/(PSS:PEDOT) multilayered thin films. *Polymer* 2005, 46, 9043–9052.
- (22) Agarwal, M.; Lvov, Y.; Varshney, K. Conductive wood microfibers for smart paper through layer-by-layer nanocoating. *Nanotechnology* 2006, 17, 5319.
- (23) Zheng, Z.; McDonald, J.; Khillan, R.; Su, Y.; Shrivastava, T.; Grodzits, G.; Lvov, Y. M. Layer-by-Layer Nanocoating of Lignocellulose Fibers for Enhanced Paper Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006, 6, 624–632.
- (24) Dawidczyk, T. J.; Walton, M. D.; Jang, W.-S.; Grunlan, J. C. Layer-by-Layer Assembly of UV-Resistant Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films. *Langmuir* 2008, 24, 8314–8318.
- (25) Cutler, C. A.; Bouguettaya, M.; Reynolds, J. R. PEDOT Polyelectrolyte Based Electrochromic Films via Electrostatic Adsorption. *Adv. Mater.* 2002, 14, 684–688.
- (26) Smith, R. R.; Smith, A. P.; Stricker, J. T.; Taylor, B. E.; Dunstock, M. F. Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate). *Macromolecules* 2006, 39, 6071–6074.
- (27) Wistrand, L.; Lingström, R.; Wågberg, L. Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) and poly(allyl amine). *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 4075–4091.
- (28) Nah, Y.-C.; Choi, W. S.; Kim, D.-Y. Preparation and electrochromic properties of spin self-assembled polyelectrolyte multilayer films composed of PEDOT:PSS and PAH. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2008, 92, 1547–1551.
- (29) Wakizaka, D.; Fushimi, T.; Ohkita, H.; Ito, S. Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique. *Polymer* 2004, 45, 8561–8565.
- (30) DeLongchamp, D.; Hammond, P. T. Layer-by-Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1455–1459.
- (31) DeLongchamp, D. M.; Kastantin, M.; Hammond, P. T. High-Contrast Electrochromism from Layer-By-Layer Polymer Films. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1575–1586.
- (32) Khillan, R.; Ghan, R.; Dasaka, R.; Su, Y.; Lvov, Y.; Varshney, K. Layer-by-layer nanoarchitecture of ultrathin films assembled of PEDOT:PSS and PPy to act as hole transport layer in polymer light emitting diodes and polymer transistors. In *4th IEEE International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*; 2004; pp 225–229.
- (33) Ho, P.; Kim, J.; Burroughes, J.; Becker, H.; Li, S.; Brown, T.; Cacialli, F.; Friend, R. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature* 2000, 404, 481–484.
- (34) Sakai, N.; Prasad, G. K.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. Layer-by-Layer Assembled TiO₂ Nanoparticle/PEDOT-PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light. *Chem. Mater.* 2006, 18, 3596–3598.
- (35) Schultz, P.; Vautier, D.; Richert, L.; Jessel, N.; Haikel, Y.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Ogier, J.; Debry, C. Polyelectrolyte multilayers functionalized by a synthetic analogue of an anti-inflammatory peptide, α -MSH, for coating a tracheal prosthesis. *Biomaterials* 2005, 26, 2621–2630.
- (36) Hemmerlé, J.; Roucoules, V.; Fleith, G.; Nardin, M.; Ball, V.; Lavalle, P.; Marie, P.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P. Mechanically Responsive Films of Variable Hydrophobicity Made of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* 2005, 21, 10328–10331.
- (37) Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H. Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods. *Chem. Commun.* 2007, 1395–1405.
- (38) Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 319–348.
- (39) Ham, H. T.; Choi, Y. S.; Chee, M. G.; Cha, M. H.; Chung, I. J. PEDOT-PSS/singlewall carbon nanotubes composites. *Polym. Eng. Sci.* 2008, 48, 1–10.
- (40) Colmann, A.; Stenzel, F.; Balthasar, G.; Do, H.; Lemmer, U. Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells. *Thin Solid Films* 2009, 517, 1750–1752.
- (41) Kwon, I. W.; Son, H. J.; Kim, W. Y.; Lee, Y. S.; Lee, H. C. Thermistor behavior of PEDOT:PSS thin film. *Synth. Met.* 2009, 159, 1174–1177.
- (42) Ballarín, B.; Fraile-Morgera, A.; Frascaro, D.; Marazzita, S.; Piana, C.; Setti, L. Thermal inkjet microdeposition of PEDOT:PSS on ITO-coated glass and characterization of the obtained film. *Synth. Met.* 2004, 146, 201–205.
- (43) Natori, A. Y.; Canestraro, C. D.; Roman, L. S.; Ceschin, A. M. Modification of the sheet resistance of ink jet printed polymer conducting films by changing the plastic substrate. *Mater. Sci. Eng., B* 2005, 122, 231–235.
- (44) Ummartyotin, S.; Juntaro, J.; Wu, C.; Sain, M.; Manuspiya, H. Deposition of PEDOT: PSS Nanoparticles as a Conductive Microlayer Anode in OLEDs Device by Desktop Inkjet Printer. *J. Nanomater.* 2011, 2011.
- (45) Tedde, S. F.; Kern, J.; Sterzl, T.; Fürst, J.; Lugli, P.; Hayden, O. Fully Spray Coated Organic Photodiodes. *Nano Lett.* 2009, 9, 980–983.
- (46) Chooakoonkriang, S.; Lobo, B. A.; Koe, G. S.; Koe, J. G.; Middaugh, C. R. Biophysical characterization of PEI/DNA complexes. *J. Pharm. Sci.* 2003, 92, 1710–1722.
- (47) Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T. A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation. *Colloids Surf., A* 1999, 146, 337–346.
- (48) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys. A-Hadron. Nucl.* 1959, 155, 206–222.
- (49) Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M. WsXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007, 78, 013705–8.
- (50) Kirchmeyer, S.; Reuter, K.; Simpson, J. C. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)—Scientific Importance, Remarkable Properties, and Applications. In *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim, T. A., Reynolds, J., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2007; pp 10–1 to 10–22.
- (51) Kraft, W.; Jonas, F.; Muys, B.; Quintens, D. Antistatische Kunststoffteile. Patent EP 0 564 911 A2. 1993.
- (52) Sigma-Aldrich. Product info #483095. <http://www.sigmaaldrich.com> (accessed mars 14, 2012).

- (53) Greczynski, G.; Kugler, T.; Salaneck, W. R. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* 1999, 354, 129–135.
- (54) Greczynski, G.; Kugler, T.; Keil, M.; Osikowicz, W.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. *J. Electron. Spectrosc.* 2001, 121, 1–17.
- (55) Kemerink, M.; Timpanaro, S.; de Kok, M. M.; Meulenlamp, E. A.; Touwslager, F. J. Three-Dimensional Inhomogeneities in PEDOT:PSS Films. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 18820–18825.
- (56) Snaith, H. J.; Kenrick, H.; Chiesa, M.; Friend, R. H. Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS'. *Polymer* 2005, 46, 2573–2578.
- (57) Wang, S.-J.; Park, H.-H. Study of PEDOT:PSS-SnO₂ nanocomposite film as an anode for polymer electronics. *J. Electroceram.* 2007, 18, 161–165.
- (58) Nardes, A. M.; Janssen, R. A. J.; Kemerink, M. A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 865–871.
- (59) Steirer, K. X.; Berry, J. J.; Reese, M. O.; van Hest, M. F. A. M.; Miedaner, A.; Liberatore, M. W.; Collins, R. T.; Ginley, D. S. Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells. *Thin Solid Films* 2009, 517, 2781–2786.
- (60) Hoth, C. N.; Steim, R.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Tedde, S. F.; Hayden, O.; Bräbe, C. J. Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics. *Org. Electron.* 2009, 10, 587–593.
- (61) Nardes, A. M. On the conductivity of PEDOT:PSS thin films. Ph.D. Thesis, Technische Universiteit, Eindhoven, 2007.
- (62) Huang, J.; Miller, P. F.; Wilson, J. S.; de Mello, A. J.; de Mello, J. C.; Bradley, D. D. C. Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 290–296.
- (63) Fehse, K.; Meerheim, R.; Walzer, K.; Leo, K.; Lovenich, W.; Elschner, A. Lifetime of organic light emitting diodes on polymer anodes. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 083303–3.
- (64) Okuzaki, H.; Hosaka, K.; Suzuki, H.; Ito, T. Effect of temperature on humidity-sensitive conducting polymer actuators. *Sens. Actuator, A* 2010, 157, 96–99.
- (65) Talingting, M. R.; Ma, Y.; Simmons, C.; Webber, S. E. Adsorption of Cationic Polymer Micelles on Polyelectrolyte-Modified Surfaces. *Langmuir* 1999, 16, 862–865.
- (66) Webber, G. B.; Wanless, E. J.; Büttin, V.; Armes, S. P.; Biggs, S. Self-Organized Monolayer Films of Stimulus-Responsive Micelles. *Nano Lett.* 2002, 2, 1307–1313.
- (67) Gensel, J.; Betthausen, E.; Hasenohl, C.; Trenkenschuh, K.; Hund, M.; Boulmedais, F.; Schaaf, P.; Müller, A. H. E.; Fery, A. Surface immobilized block copolymer micelles with switchable accessibility of hydrophobic pockets. *Soft Matter* 2011, 7, 11144–11153.
- (68) Ghosh, S.; Inganäs, O. Conducting Polymer Hydrogels as 3D Electrodes: Applications for Supercapacitors. *Adv. Mater.* 1999, 11, 1214–1218.
- (69) Sukhishvili, S. A.; Kharlampieva, E.; Izumrudov, V. Where Polyelectrolyte Multilayers and Polyelectrolyte Complexes Meet. *Macromolecules* 2006, 39, 8873–8881.
- (70) Mjahed, H.; Voegel, J.-C.; Chassepot, A.; Senger, B.; Schaaf, P.; Boulmedais, F.; Ball, V. Turbidity diagrams of polyanion/polycation complexes in solution as a potential tool to predict the occurrence of polyelectrolyte multilayer deposition. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 346, 163–171.
- (71) Merrill, M. H.; Sun, C. T. Fast, simple and efficient assembly of nanolayered materials and devices. *Nanotechnology* 2009, 20, 075606.
- (72) Ladam, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* 1999, 16, 1249–1255.
- (73) Shiratori, S. S.; Rubner, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. *Macromolecules* 2000, 33, 4213–4219.

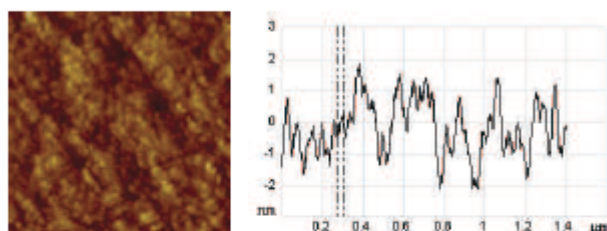
Supporting Information

Is the alternation between polyanions and polycations required in polyelectrolyte step-by-step film buildup? From PEDOT-PSS to polyelectrolyte complexes for a new 2 in 1 step-by-step film construction.

*Christine de Saint-Aubin, Joseph Hemmerlé, Fouzia Boulmedais, Marie-France Vallat, Michel Nardin, Pierre Schaaf**

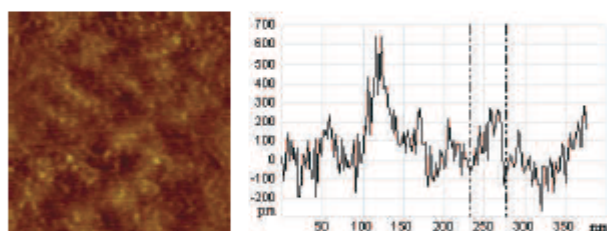
I. Lateral grain size of deposited complexes

I. A. PEDOT-cx-PSS



The section along the diagonal of the above 2D-height AFM image of a $(\text{PEI-}alt\text{-PSS})_2 (\text{PEDOT-cx-PSS})_{50}$ film was used to measure deposited PEDOT-PSS lateral grain size. The lateral grain size (estimated by the horizontal distance between two vertical dashed lines as depicted on the section image) obtained is 41 ± 9 nm (standard deviation on ten measurements).

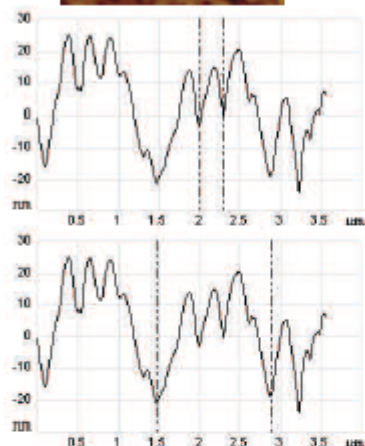
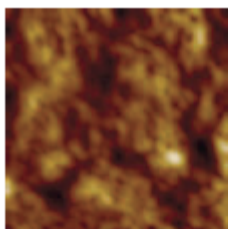
I. B. PEI-cx-PSS ($\text{PEI/PSS} = 50$)



Sections along the diagonal of the above 2D-height AFM image of a $(\text{PEI-}alt\text{-PSS})_2 (\text{PEI-cx-PSS})_{50}$ film were used to measure deposited PEI-PSS lateral grain size. It must be emphasized that for this system, nice AFM images were harder to obtain. The softness of the film explains the high scanning speed needed (4 Hz) and also the appearance of the scanning lines (small vertical cuts on the section image) due to slight film nanoindentation.

Lateral grain size: 40 ± 9 nm (standard deviation on ten measurements).

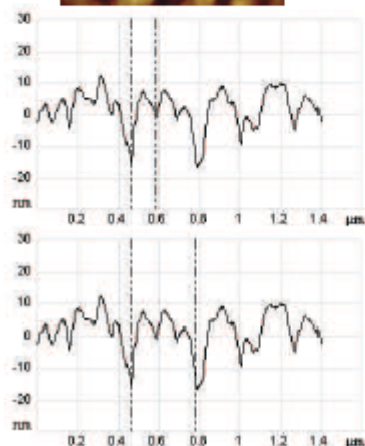
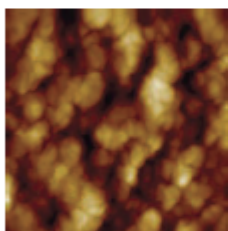
I. C. PDADMA-cx-PSS (PDADMA/PSS = 0.24)



Lateral grain size: 270 ± 50 nm
(standard deviation
on ten measurements).

Lateral aggregate size: 800 ± 400 nm
(standard deviation
on ten measurements).

I. D. PAH-cx-PSS (PAH/PSS = 2)



Lateral grain size: 90 ± 20 nm
(standard deviation
on ten measurements).

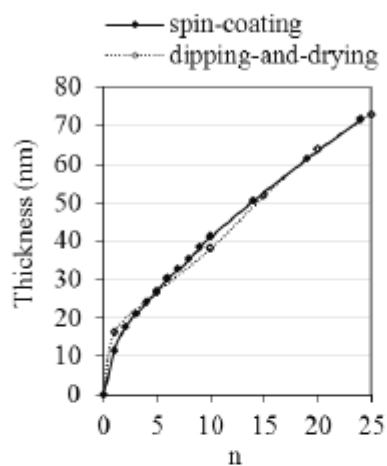
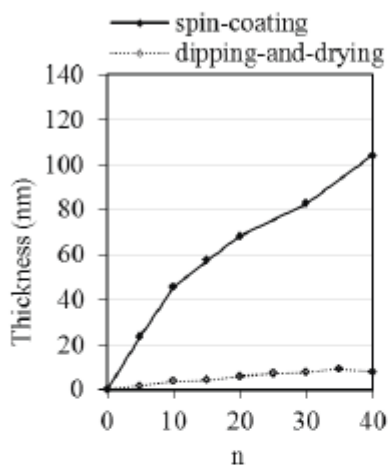
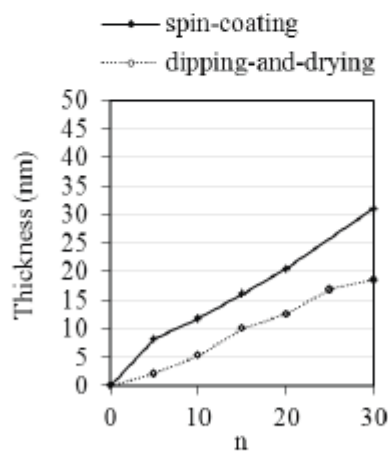
Lateral aggregate size: 240 ± 80 nm
(standard deviation
on ten measurements).

II. Spin-coating vs. dipping-and-drying

Following 2-in-1 dipping-and-drying process was iteratively conducted:

- dipping the sample into the polyelectrolyte complex liquid system during 3 min;
- drying the sample under a nitrogen stream.

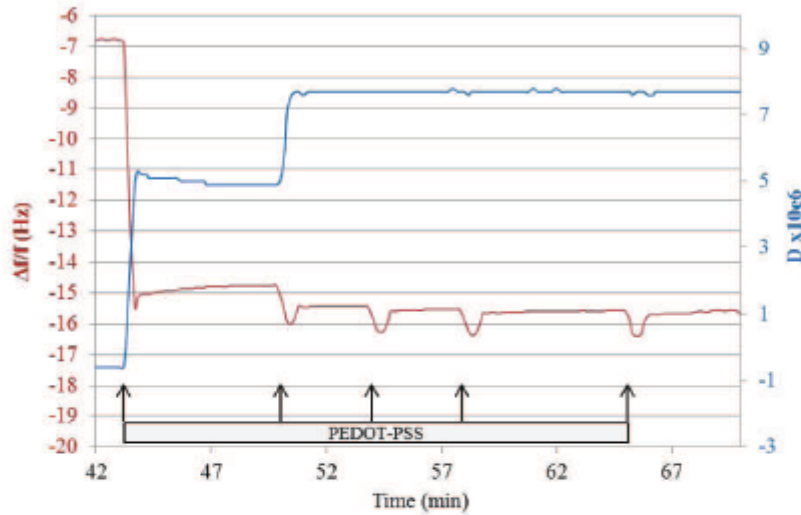
In the following figures, ellipsometric thickness of the samples is given as a function of deposition number n , for PEDOT-*cx*-PSS (A), PEI-*cx*-PSS with solution molar monomer unit ratio 50 (B) and PDADMA-*cx*-PSS with solution molar monomer unit ratio 0.24 (C).

II. A. PEDOT-*cx*-PSS**II. B. PEI-*cx*-PSS****II. C. PDADMA-*cx*-PSS**

III. QCM film buildup

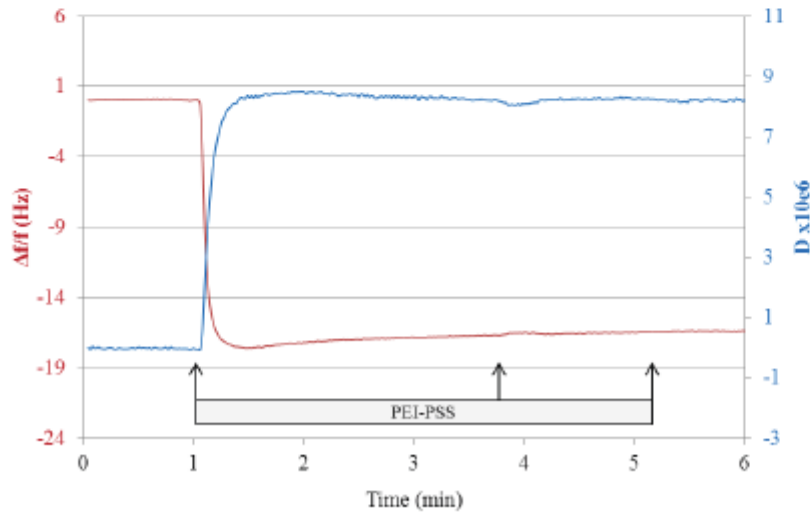
Following figures depict the relative frequency change $\Delta f/f$ (calculated from the 3rd harmonic) and the dissipation factor D (calculated from the same harmonic) as a function of time during the QCM experiment.

III. A. PEDOT-cx-PSS



After one successful PEDOT-cx-PSS deposition, the next four PEDOT-cx-PSS depositions failed (each PEDOT-cx-PSS deposition is marked with an arrow). Note that the PEDOT-cx-PSS layer was deposited over necessary (PEI-al-PSS)₂ precursor layers (deposition of PEDOT-cx-PSS on the bare Au quartz crystal failed).

III. B. PEI-cx-PSS

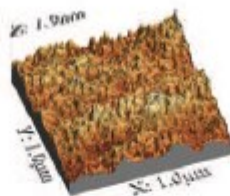


After one successful PEI-cx-PSS deposition on the bare Au quartz crystal, the next two PEI-cx-PSS depositions failed (each PEI-cx-PSS deposition is marked with an arrow).

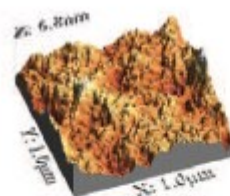
IV. Morphologies of 2-in-1 vs. alternate samples

IV. A. PEI-PSS

a



b



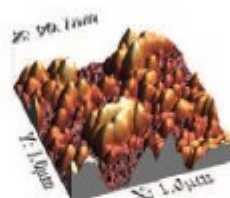
Spin-coated PEI and PSS films: 3D-height image of samples

a: 2-in-1 film: (PEI-*al*-PSS)2 (PEI-*cx*-PSS)50 with PEI/PSS = 50;

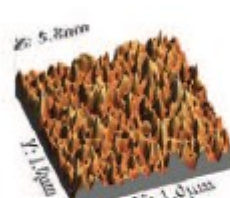
b and d: alternate film: (PEI-*al*-PSS)2 (PEI-*al*-PSS)25 with PEI/PSS = 5.

IV. B. PDADMA-PSS

a



b



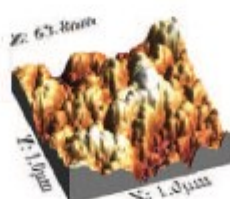
Spin-coated PDADMA and PSS films: 3D-height image of samples

a: 2-in-1 film: (PEI-*al*-PSS)2 (PDADMA-*cx*-PSS)50 with PDADMA/PSS = 0.75;

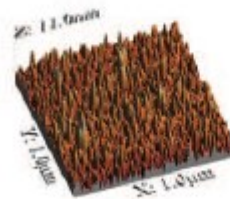
b and d: alternate film: (PEI-*al*-PSS)2 (PEI-*al*-PSS)25 with PDADMA/PSS = 0.75.

IV. C. PAH-PSS

a



b



Spin-coated PAH and PSS films: 3D-height image of samples

a: 2-in-1 film: (PEI-*al*-PSS)2 (PAH-*cx*-PSS)50 with PAH/PSS = 2;

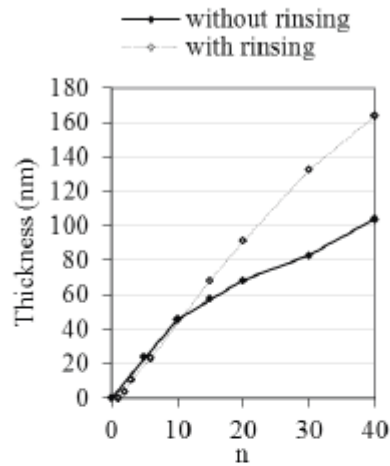
b and d: alternate film: (PEI-*al*-PSS)2 (PAH-*al*-PSS)25 with PAH/PSS = 2.

V. The effect of rinsing in the spin-coating procedure

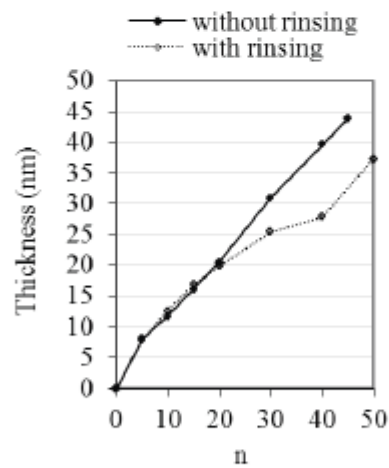
Following procedure was iteratively conducted to study the effect of rinsing:

- spin-coating the polyelectrolyte complex liquid system in the usual conditions;
- spin-coating water in the same conditions.

V. A. PEI-PSS



V. B. PDADMA-PSS



ANNEXE 3 : CARACTÉRISATION DES POLYÉLECTROLYTES UTILISÉS

A. POLYSTYRÈNESULFONATE DE SODIUM NaPSS

1. RÉFÉRENCE

Le poly(styrène-4-sulfonate de sodium) NaPSS est fabriqué par Aldrich (réf. 243051). Il s'agit d'un solide. Le fabricant annonce une masse molaire moyenne M_w d'environ 70000 g.mol^{-1} .

2. PRÉPARATION DE LA SOLUTION

- mise en solution dans le solvant pendant 24 h ; concentration 2.10^{-3} g/cm^3 ;
- chauffage à 50°C pendant 1 h pour éliminer les agrégats ;
- filtration sur filtre Millex (Millipore) de $0,45 \mu\text{m}$.

3. LIGNE D'ANALYSE

- 1 ensemble DIONEX, série Ultimate 3000 (dégazeur, pompe, passeur d'échantillons) ;
- 4 colonnes mixtes Shodex OH-pak 30 cm en série (802.5HQ, 804HQ, 806HQ, 807HQ) ;
- 1 spectromètre UV (Dionex) à barette de diodes ;
- 1 réfractomètre différentiel OPTILAB rEX (Wyatt Techn.) ;
- 1 détecteur de diffusion de la lumière multi-angles DAWN HELEOS II (Wyatt Techn.) ; longueur d'onde de travail : 659 nm ;
- éluant : eau qualité Millipore + 40 % acétonitrile + $0,1 \text{ M NaNO}_3$ (longueur d'écran de Debye d'environ 10 \AA) + NaN_3 (bactériostatique) ;
- débit d'élution : $0,5 \text{ mL/min}$.

4. RÉSULTATS

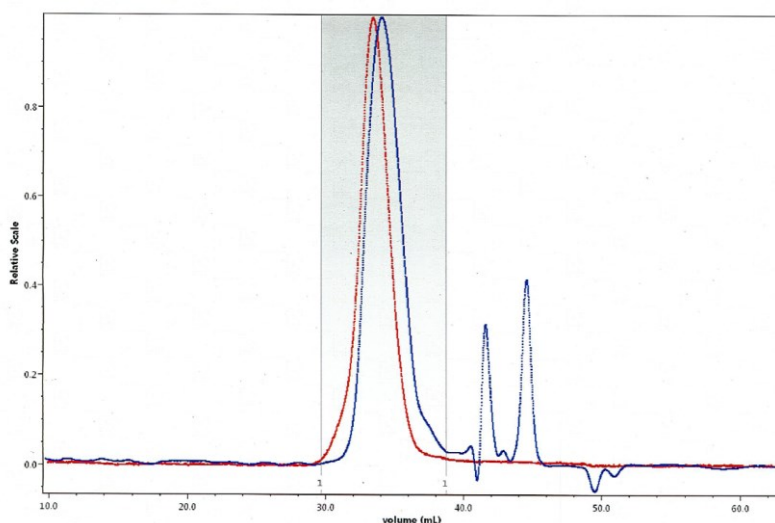


Figure 161. Chromatogramme d'exclusion stérique du NaPSS avec détection par diffusion de la lumière (courbe rouge) et par réfractométrie différentielle (courbe bleue).

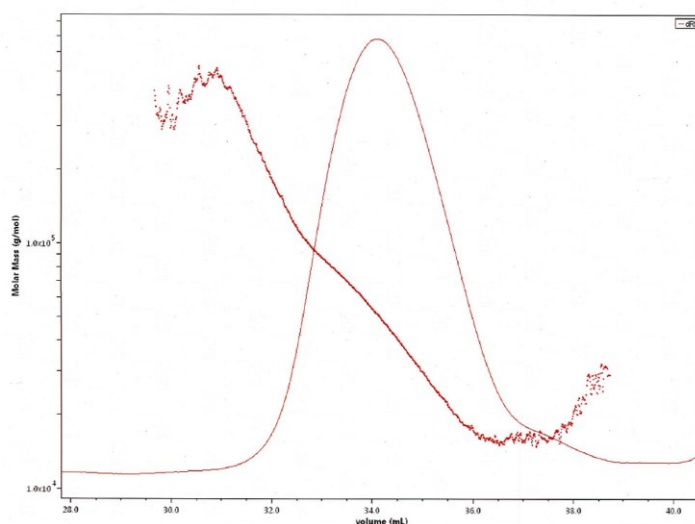


Figure 162. Chromatogramme d'exclusion stérique du NaPSS avec détection par réfractométrie différentielle (trait fin) ; après calcul de masse molaire (trait épais).

Les masses molaires ont été calculées par la méthode de Zimm à partir des données de diffusion de lumière.

5. DISCUSSION

Une valeur de $dn/dc = 0,191 \text{ cm}^3/\text{g}$ a été prise en compte. En utilisant cette valeur et en intégrant le signal du réfractomètre, il apparaît que tout le produit n'est pas ressorti des colonnes (60% du produit seulement a été élué). Une partie a été perdue soit sur le filtre, soit dans les colonnes. Dans les deux cas, cela résulte probablement de l'existence de gros

agrégats associés à un caractère hydrophobe du NaPSS. Ce caractère hydrophobe dépend du degré de sulfonation, inconnu, du NaPSS.

Le chromatogramme avec détection par diffusion de lumière indique la présence d'un seul pic, pas très large, ce qui indique que le produit est d'une qualité plutôt correcte. On observe toutefois dans ce signal une traînée aux grandes masses (pour un volume d'élution de 31 à 33 mL), sans doute due à des agrégats. Cette traînée trouve sa correspondance dans la courbe LogM en fonction de V_e : dans la zone de la traînée, la pente de la courbe est plus importante que dans la zone du pic principal (33 à 36 mL). Le chromatogramme avec détection par réfractométrie différentielle présente une traînée aux plus petites masses : elle est habituelle pour les PSS et résulte de la synthèse du PS (avant sulfonation).

Au final on obtient pour ce polyélectrolyte une masse molaire moyenne en masse de $M_w = 54000$ g/mol et un indice de polydispersité $I = M_w/M_n = 1,49$.

On observe que la masse molaire moyenne est dans la gamme annoncée par le fabricant, quoiqu'un peu plus faible.

B. POLY(CHLORURE DE DIALLYLDIMÉTHYLAMMONIUM)

1. RÉFÉRENCE

Le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) PDADMAC est fabriqué par Aldrich (réf. 409014). Il s'agit d'une solution aqueuse du polymère à 20 % en masse. Le fabricant annonce une masse molaire moyenne M_w située entre 100000 et 200000 g.mol⁻¹.

2. PRÉPARATION DE LA SOLUTION

- mise en solution dans le solvant pendant 24 h ;
- chauffage à 50 °C pendant 1 h pour éliminer les agrégats ;
- filtration sur filtre Millex (Millipore) de 0,45 µm.

3. LIGNE D'ANALYSE

- 1 ensemble Agilent 1100 System (dégazeur, pompe, passeur d'échantillons) ;
- 3 colonnes spécifiques aux polyélectrolytes cationiques PS Novema 10 µm (2 linéaires, 1 monoporosité de 10000 Å) et une précolonne ;
- 1 réfractomètre différentiel OPTILAB rEX (Wyatt Techn.) ;
- 1 détecteur de diffusion de la lumière multi-angles DAWN HELEOS II (Wyatt Techn.) ; longueur d'onde de travail : 659 nm ;
- éluant : eau qualité Millipore + 0,1 M NaCl + 0,1 % v d'acide trifluoroacétique ; pH ≈ 2 ;
- débit d'élution : 0,5 mL/min.

NB : si l'on remplace l'acide trifluoroacétique par de l'acide formique, le fractionnement n'est pas satisfaisant. L'avantage de l'utilisation de l'acide formique dans l'éluant aurait été la connaissance du rapport dn/dc (0,25 cm³/g). Des mesures réalisées avec le PEI linéaire 160k dans H₂O + 0,1 M NaCl ont conduit à la valeur $dn/dc = 0,203$ cm³/g en présence d'acide trifluoroacétique. C'est cette valeur qui a été utilisée pour toutes les analyses de polycations, même si de nouvelles mesures de dn/dc pourraient être nécessaires pour l'analyse des PEI branchés. En effet, l'influence sur cette valeur des bouts de chaîne, ici des branches, pourrait être importante et conduire à une valeur de dn/dc différente dans le cas de l'analyse des espèces branchées.

4. RÉSULTATS

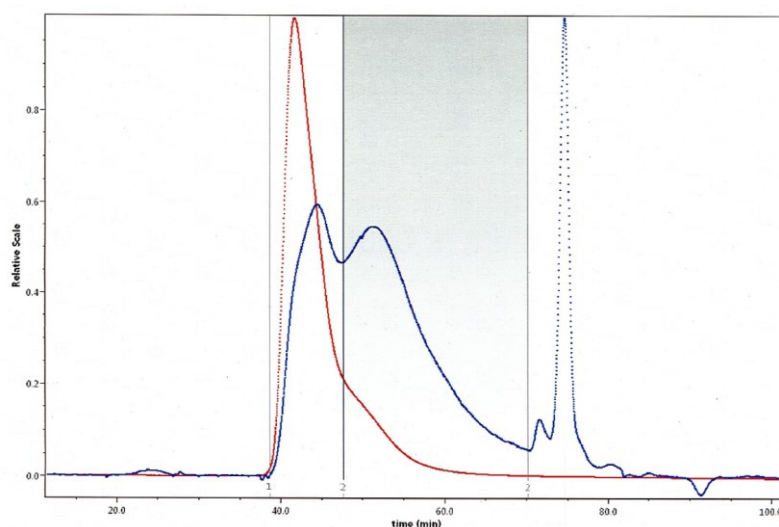


Figure 163. Chromatogramme d'exclusion stérique du PDADMA avec détection par diffusion de la lumière (courbe rouge) et par réfractométrie différentielle (courbe bleue).

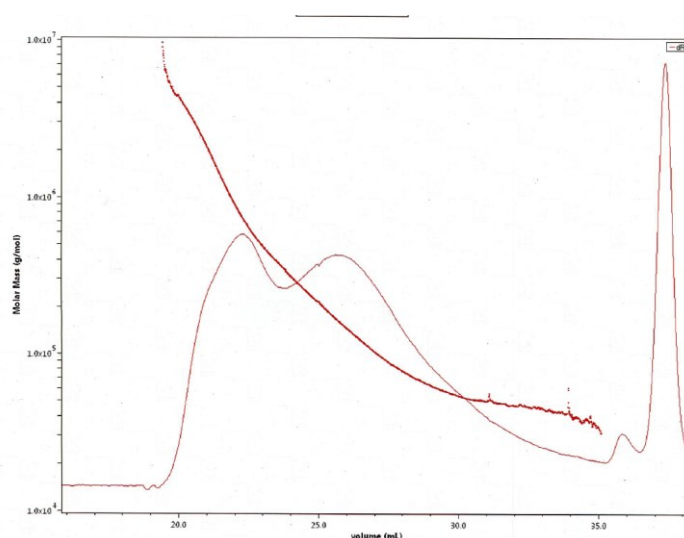


Figure 164. Chromatogramme d'exclusion stérique du PDADMA avec détection par réfractométrie différentielle (trait fin) ; après calcul de masse molaire (trait épais).

Les masses molaires ont été calculées par la méthode de Zimm à partir des données de diffusion de lumière.

5. DISCUSSION

Une valeur de $dn/dc = 0,167 \text{ cm}^3/\text{g}$ a été prise en compte. En utilisant cette valeur et en intégrant le signal du réfractomètre, il apparaît que tout le produit est ressorti des colonnes. Les chromatogrammes montrent que le produit est loin d'être modèle. Il faut en effet considérer une distribution de masse au minimum bimodale, sans pouvoir de plus négliger l'existence d'agrégats du côté des grandes masses. En considérant la courbe LogM en

fonction du volume d'élution, il apparaît une rétention anormale d'agrégats ou de grandes chaînes qui « pollue » le signal associé à la seconde population (vers les plus petites masses molaires, ou les plus grands volumes d'élution V_e).

En considérant deux populations (cf. les limites apparaissant sur les chromatogrammes), il vient :

- $M_w = 1,2 \cdot 10^6$ g/mol et $I = M_w/M_n = 1,63$ pour la première population, qui représente 36 % du produit ;
- $M_w = 130000$ g/mol et $I = M_w/M_n = 1,44$ (valeur sous-estimée) pour la seconde population, qui représente donc 64 % du produit.

Ce PDADMAC n'est franchement pas de bonne qualité. Le fournisseur a donné une valeur moyenne de la masse molaire, mais cette valeur masque une réalité à peine présentable. Il faut noter que la synthèse du PDADMAC n'est pas simple et réclame quelques précautions.

C. POLY(ÉTHYLÈNEIMINE) BRANCHÉ

1. RÉFÉRENCE

Ce poly(éthylèneimine) branché bPEI est fabriqué par Fluka (réf. P3143). Il s'agit d'une solution aqueuse du polymère à 50 % w/v. Le fabricant annonce des masses molaires moyennes M_w de $750000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et M_n d'environ $60000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. PRÉPARATION DE LA SOLUTION

- mise en solution dans le solvant pendant 24 h ; concentration $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$;
- filtration sur filtre Millex (Millipore) de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$.

3. LIGNE D'ANALYSE

Cf celle du Poly(chlorure de diallyldiméthylammonium).

4. RÉSULTATS

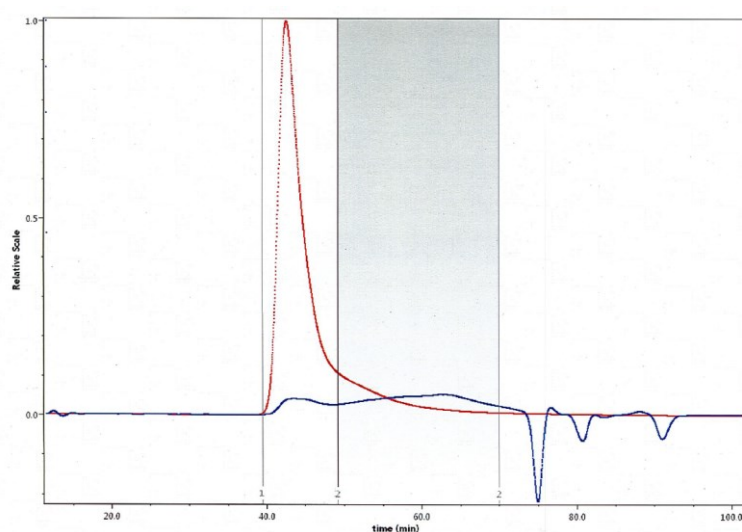


Figure 165. Chromatogramme d'exclusion stérique du bPEI 750k avec détection par diffusion de la lumière (courbe rouge) et par réfractométrie différentielle (courbe bleue).

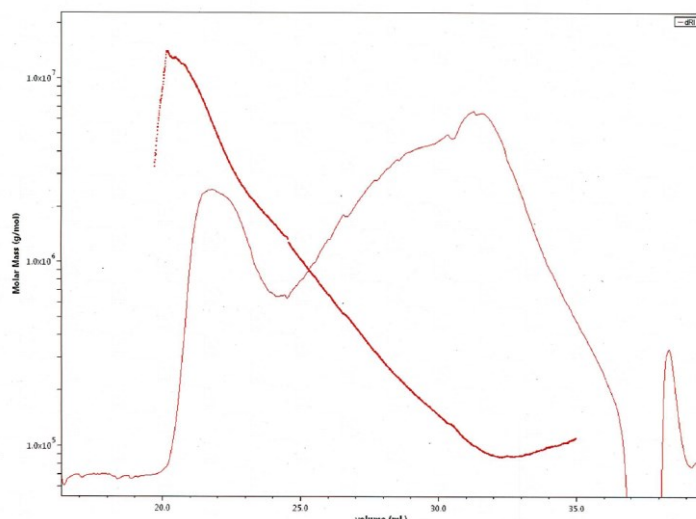


Figure 166. Chromatogramme d'exclusion stérique du bPEI 750k avec détection par réfractométrie différentielle (trait fin) ; après calcul de masse molaire (trait épais).

Les masses molaires ont été calculées par la méthode de Zimm à partir des données de diffusion de lumière.

5. DISCUSSION

Une valeur de $dn/dc = 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ a été prise en compte. En utilisant cette valeur et en intégrant le signal du réfractomètre, on calcule que 120 % du produit est ressorti des colonnes. Ceci montre que la valeur prise pour le facteur dn/dc n'est pas bonne, comme prévu puisque le polymère est branché et non linéaire. Il faudrait réaliser des manipulations complémentaires pour la déterminer. C'est ainsi par défaut que la valeur de $dn/dc = 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ a été utilisée dans les calculs.

Les chromatogrammes montrent qu'il y a clairement deux populations. La première a certainement une masse molaire moyenne trop grande et sort pratiquement à la limite d'exclusion des colonnes. La seconde est franchement large. Au total l'échantillon est loin d'être de très bonne qualité et correspond à :

- $M_w = 4,8 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ et $I = M_w/M_n = 1,5$ pour la première population, qui représente 25 % du produit ;
- $M_w = 270000 \text{ g/mol}$ et $I = M_w/M_n = 1,8$ pour la seconde population, qui représente 75 % du produit.

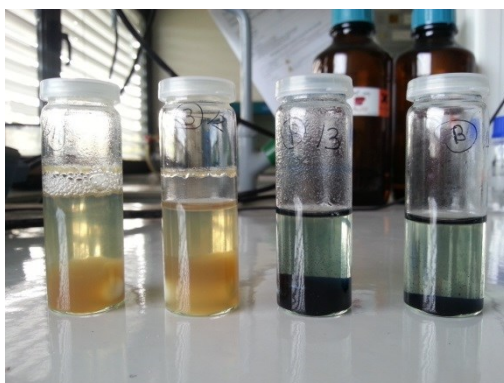
Il y a deux pentes dans la courbe $\text{Log}M$ en fonction du volume d'élution. Cela pourrait correspondre à deux structures ou architectures distinctes pour les deux populations.

ANNEXE 4 : PHOTOS DES MILIEUX RÉACTIONNELS PEDOT-CSA

Milieux réactionnels des synthèses de Au Np-PEDOT-CSA décrites en IV.B.5.a : photos des milieux à court terme et à long terme.

Référence			
A-1	B-1	B-2	B-3

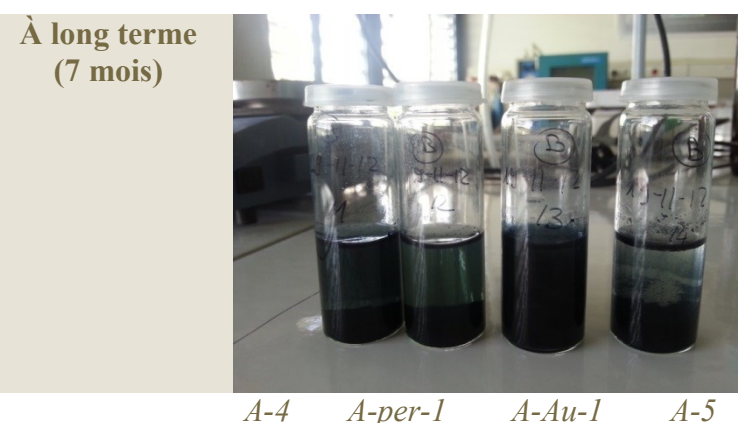
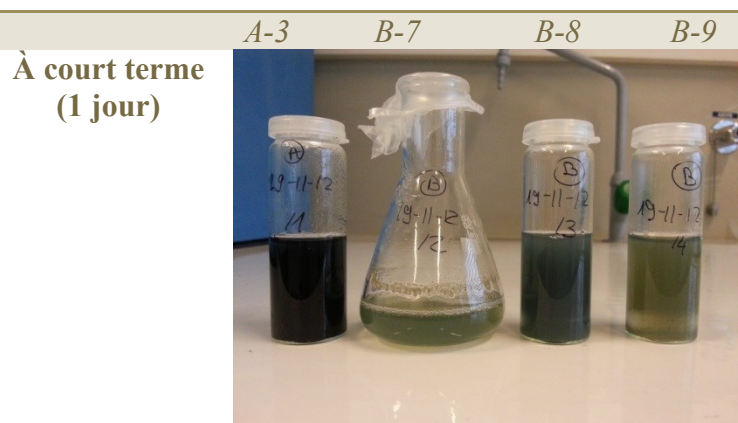
À court terme
(2 jours)



A-2	B-4	B-5	B-6
-----	-----	-----	-----

À court terme
(3 jours)





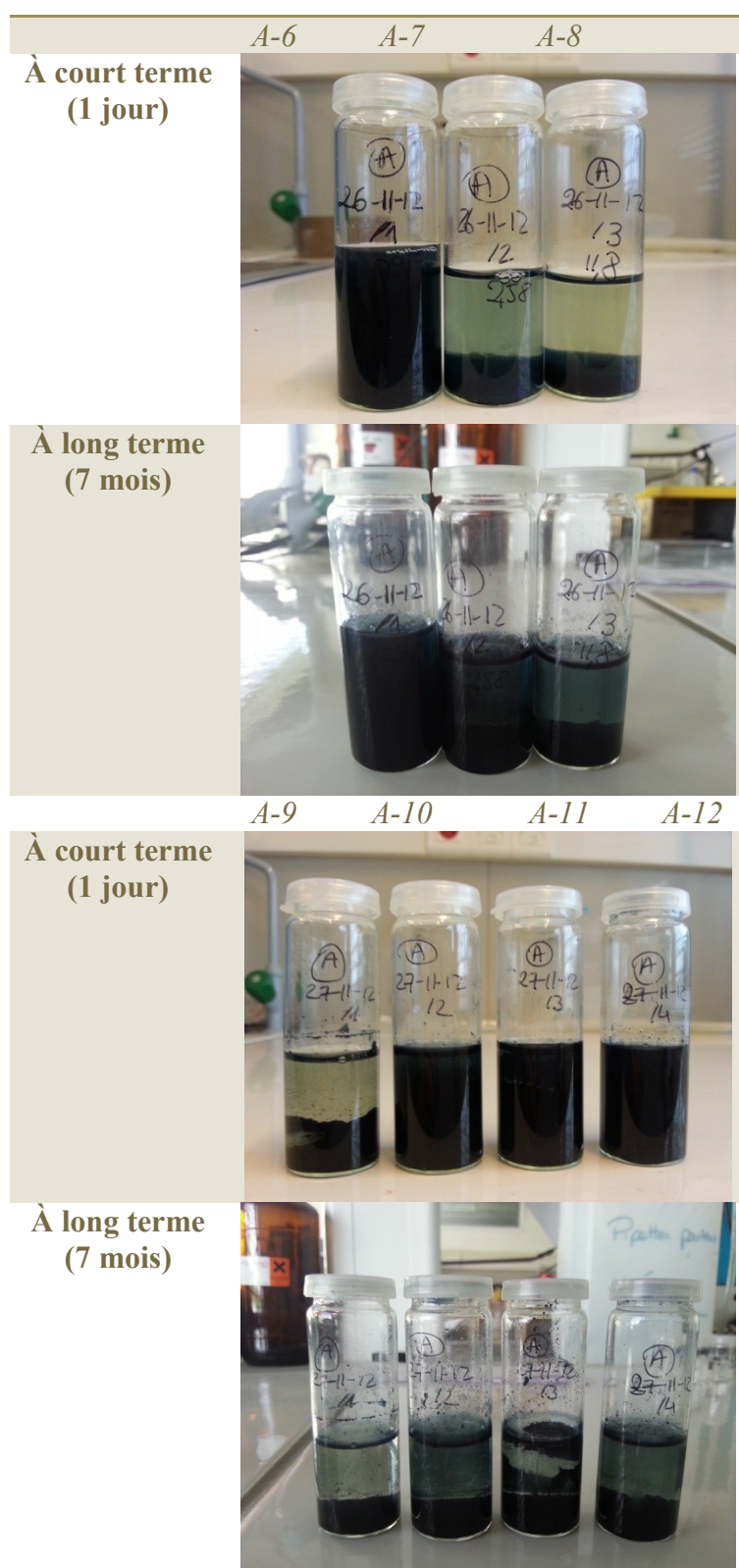


Tableau 14. Aspects des différents milieux réactionnels : à court terme et à long terme.




























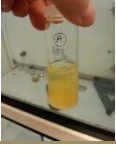




Référence	2 min	4 min	6 min	10 min	15 min	25 min	46 min	70 min
<i>A-9</i> (80 °C)								
<i>A-10</i> (50-55 °C)								
<i>A-11</i> (ambiante)								
<i>A-12</i> (ultrasons)								

Tableau 15. Influence de la température sur la cinétique de la réaction.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- (1) Wagner, S.; Lacour, S. P.; Jones, J.; Hsu, P. I.; Sturm, J. C.; Li, T.; Suo, Z. Electronic skin: architecture and components. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2004**, *25*, 326-334.
- (2) Romeo, A.; Liu, Q.; Suo, Z.; Lacour, S. P. Elastomeric substrates with embedded stiff platforms for stretchable electronics. *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 131904-131904-5.
- (3) Urdaneta, M. G.; Delille, R.; Smela, E. Stretchable Electrodes with High Conductivity and Photo-Patternability. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2629-2633.
- (4) Lacour, S. P.; Chan, D.; Wagner, S.; Li, T.; Suo, Z. Mechanisms of reversible stretchability of thin metal films on elastomeric substrates. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 204103-3.
- (5) Rosset, S.; Niklaus, M.; Dubois, P.; Shea, H. R. Metal Ion Implantation for the Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 470-478.
- (6) Gray, D. S.; Tien, J.; Chen, C. S. High-Conductivity Elastomeric Electronics. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 393-397.
- (7) Gonzalez, M.; Axisa, F.; Bulcke, M. V.; Brosteaux, D.; Vandeveld, B.; Vanfleteren, J. Design of metal interconnects for stretchable electronic circuits. *Microelectronics Reliability* **2008**, *48*, 825-832.
- (8) Brosteaux, D.; Axisa, F.; Gonzalez, M.; Vanfleteren, J. Design and Fabrication of Elastic Interconnections for Stretchable Electronic Circuits. *IEEE Electron Device Letters* **2007**, *28*, 552-554.
- (9) Kim, D.-H.; Rogers, J. A. Stretchable Electronics: Materials Strategies and Devices. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4887-4892.
- (10) Seker, E.; Reed, M.; Utz, M.; Begley, M. R. Flexible and conductive bilayer membranes of nanoporous gold and silicone: Synthesis and characterization. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 154101-154101-3.
- (11) Koerner, H.; Liu, W.; Alexander, M.; Mirau, P.; Dowty, H.; Vaia, R. A. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer* **2005**, *46*, 4405-4420.
- (12) Li, Y.; Shimizu, H. Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2587-2593.
- (13) Xiao, L.; Chen, Z.; Feng, C.; Liu, L.; Bai, Z.-Q.; Wang, Y.; Qian, L.; Zhang, Y.; Li, Q.; Jiang, K.; Fan, S. Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4539-4545.
- (14) Cao, Q.; Rogers, J. A. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 29-53.
- (15) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009**, *457*, 706-710.

-
- (16) Kim, K. H.; Vural, M.; Islam, M. F. Single-Walled Carbon Nanotube Aerogel-Based Elastic Conductors. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2865–2869.
- (17) Watanabe, M. Wrinkles formed on a thin gold film deposited onto stretched elastic substrates. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 744–748.
- (18) Khang, D.-Y.; Xiao, J.; Kocabas, C.; MacLaren, S.; Banks, T.; Jiang, H.; Huang, Y. Y.; Rogers, J. A. Molecular scale buckling mechanics in individual aligned single-wall carbon nanotubes on elastomeric substrates. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 124–130.
- (19) Schorsch, G. *Les silicones - production et applications*. Encyclopédie Technique Pratique; Techno Nathan International.; Nouvelle Librairie SA, 1988.
- (20) Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, Paris, 2002.
- (21) Kirchmeyer, S.; Reuter, K.; Simpson, J. C. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)—Scientific Importance, Remarkable Properties, and Applications. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T. A.; Reynolds, J., Éd.; CRC Press; 2007; p. 10–1 to 10–22.
- (22) Thaning, E. M.; Asplund, M. L. M.; Nyberg, T. A.; Inganäs, O. W.; von Holst, H. Stability of poly(3,4-ethylene dioxothiophene) materials intended for implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2010**, *93B*, 407–415.
- (23) Miriani, R. M.; Abidian, M. R.; Kipke, D. R. Cytotoxic analysis of the conducting polymer PEDOT using myocytes. *Engineering in Medicine and Biology Society, 2008. EMBS 2008. 30th Annual International Conference of the IEEE* **20**, 1841–1844.
- (24) Sen, A. K.; Roy, S.; Juvekar, V. A. On the Importance of Purification of Sodium Polystyrene Sulfonate. *ISRN Analytical Chemistry* **2012**, *2012*, 1–5.
- (25) Agarwal, M.; Lvov, Y.; Varahramyan, K. Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5319.
- (26) Zheng, Z.; McDonald, J.; Khillan, R.; Su, Y.; Shutava, T.; Grozdits, G.; Lvov, Y. M. Layer-by-Layer Nanocoating of Lignocellulose Fibers for Enhanced Paper Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 624–632.
- (27) Dawidczyk, T. J.; Walton, M. D.; Jang, W.-S.; Grunlan, J. C. Layer-by-Layer Assembly of UV-Resistant Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films. *Langmuir* **2008**, *24*, 8314–8318.
- (28) Cutler, C. A.; Bouguettaya, M.; Reynolds, J. R. PEDOT Polyelectrolyte Based Electrochromic Films via Electrostatic Adsorption. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 684–688.
- (29) Smith, R. R.; Smith, A. P.; Stricker, J. T.; Taylor, B. E.; Durstock, M. F. Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate). *Macromolecules* **2006**, *39*, 6071–6074.
- (30) Wistrand, I.; Lingström, R.; Wågberg, L. Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulphonate) and poly(allyl amine). *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4075–4091.
- (31) Nah, Y.-C.; Choi, W. S.; Kim, D.-Y. Preparation and electrochromic properties of spin self-assembled polyelectrolyte multilayer films composed of PEDOT:PSS and PAH. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2008**, *92*, 1547–1551.
- (32) Wakizaka, D.; Fushimi, T.; Ohkita, H.; Ito, S. Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique. *Polymer* **2004**, *45*, 8561–8565.
- (33) DeLongchamp, D.; Hammond, P. T. Layer-by-Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1455–1459.
-

- (34) DeLongchamp, D. M.; Kastantin, M.; Hammond, P. T. High-Contrast Electrochromism from Layer-By-Layer Polymer Films. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1575–1586.
- (35) Khillan, R.; Ghan, R.; Dasaka, R.; Su, Y.; Lvov, Y.; Varahramyan, K. Layer-by-layer nanoarchitecture of ultrathin films assembled of PEDOT-PSS and PPy to act as hole transport layer in polymer light emitting diodes and polymer transistors. In *2004 4th IEEE International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*; 2004; p. 225–229.
- (36) Ho, P.; Kim, J.; Burroughes, J.; Becker, H.; Li, S.; Brown, T.; Cacialli, F.; Friend, R. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature* **2000**, *404*, 481–484.
- (37) Sakai, N.; Prasad, G. K.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. Layer-by-Layer Assembled TiO₂ Nanoparticle/PEDOT-PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3596–3598.
- (38) Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T. A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation. *Colloid. Surface A* **1999**, *146*, 337–346.
- (39) Krafft, W.; Jonas, F.; Muys, B.; Quintens, D. Antistatische Kunststoffteile. Patent EP 0 564 911 A2. **1993**.
- (40) Lipomi, D. J.; Lee, J. A.; Vosgueritchian, M.; Tee, B. C.-K.; Bolander, J. A.; Bao, Z. Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates. *Chem. Mater.* **2011**, *24*, 373–382.
- (41) Greczynski, G.; Kugler, T.; Salaneck, W. R. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **1999**, *354*, 129–135.
- (42) Greczynski, G.; Kugler, T.; Keil, M.; Osikowicz, W.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. *J. Electron. Spectrosc.* **2001**, *121*, 1–17.
- (43) Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Szeto, Y. S. Polyethylenedioxythiophene coatings for humidity, temperature and strain sensing polyamide fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *109*, 329–333.
- (44) Lang, U.; Naujoks, N.; Dual, J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 473–479.
- (45) Invernale, M. A.; Ding, Y.; Sotzing, G. A. All-Organic Electrochromic Spandex. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 296–300.
- (46) Tahk, D.; Lee, H. H.; Khang, D.-Y. Elastic Moduli of Organic Electronic Materials by the Buckling Method. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7079–7083.
- (47) Lipomi, D. J.; Tee, B. C.-K.; Vosgueritchian, M.; Bao, Z. Stretchable Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1771–1775.
- (48) Vosgueritchian, M.; Lipomi, D. J.; Bao, Z. Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 421–428.
- (49) Kim, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, D. E.; Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals* **2002**, *126*, 311–316.
- (50) Dang, M. T. Élaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, étude des systèmes réticulables. Ph.D. Thesis, Université Bordeaux I, Bordeaux, 2009.

-
- (51) Iler, R. K. Multilayers of colloidal particles. *J. Colloid Interf. Sci.* **1966**, *21*, 569–594.
- (52) Kirkland, J. J. Porous Thin-Layer Modified Glass Bead Supports for Gas Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1458–1461.
- (53) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- (54) Hammond, P. T. Engineering materials layer-by-layer: Challenges and opportunities in multilayer assembly. *AIChE Journal* **2011**, *57*, 2928–2940.
- (55) Schaaf, P.; Decher, G.; Voegel, J.-C. Des millefeuilles moléculaires à tout faire. *La Recherche* **2005**, 56–58.
- (56) Radeva, T.; Milkova, V.; Petkanchin, I. Structure of polyelectrolyte layers on colloidal particles at different ionic strengths. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *209*, 227–233.
- (57) Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H. Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods. *Chem. Commun.* **2007**, 1395–1405.
- (58) Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, *21*, 319–348.
- (59) Klitzing, R. v.; Wong, J. E.; Jaeger, W.; Steitz, R. Short range interactions in polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 158–162.
- (60) Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T. Layer-by-layer assembly of alternate protein polyanion ultrathin films. *Chem. Lett.* **1994**, 2323–2326.
- (61) Picart, C.; Schneider, A.; Etienne, O.; Mutterer, J.; Schaaf, P.; Egles, C.; Jessel, N.; Voegel, J.-C. Controlled Degradability of Polysaccharide Multilayer Films In Vitro and In Vivo. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1771–1780.
- (62) Kleinfeld, E. R.; Ferguson, G. S. Stepwise Formation of Multilayered Nanostructural Films from Macromolecular Precursors. *Science* **1994**, *265*, 370–373.
- (63) Kotov, N. A.; Dekany, I.; Fendler, J. H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13065–13069.
- (64) Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T. Formation of Ultrathin Multilayer and Hydrated Gel from Montmorillonite and Linear Polycations. *Langmuir* **1996**, *12*, 3038–3044.
- (65) Schuetz, P.; Caruso, F. Multilayer thin films based on polyelectrolyte-complex nanoparticles. *Colloid. Surface A* **2002**, *207*, 33–40.
- (66) Cho, J.; Quinn, J. F.; Caruso, F. Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Films Comprising Nanoblended Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2270–2271.
- (67) Quinn, A.; Such, G. K.; Quinn, J. F.; Caruso, F. Polyelectrolyte Blend Multilayers: A Versatile Route to Engineering Interfaces and Films. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 17–26.
- (68) Zhang, L.; Li, Y.; Sun, J.; Shen, J. Mechanically Stable Antireflection and Antifogging Coatings Fabricated by the Layer-by-Layer Deposition Process and Postcalcination. *Langmuir* **2008**, *24*, 10851–10857.
- (69) Guo, Y.; Geng, W.; Sun, J. Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte–Polyelectrolyte Complexes for Multilayer Film Fabrication. *Langmuir* **2009**, *25*, 1004–1010.
- (70) Liu, X.; Dai, B.; Zhou, L.; Sun, J. Polymeric complexes as building blocks for rapid fabrication of layer-by-layer assembled multilayer films and their application as superhydrophobic coatings. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 497–504.
-

- (71) Zhang, L.; Sun, J. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte complexes for the fabrication of foam coatings with high loading capacity. *Chem. Commun.* **2009**, 3901–3903.
- (72) Zhao, Q.; Qian, J.; An, Q.; Du, B. Speedy fabrication of free-standing layer-by-layer multilayer films by using polyelectrolyte complex particles as building blocks. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8448–8455.
- (73) Zhang, L.; Sun, J. Layer-by-Layer Codeposition of Polyelectrolyte Complexes and Free Polyelectrolytes for the Fabrication of Polymeric Coatings. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2413–2420.
- (74) Porcel, C. H.; Schlenoff, J. B. Compact Polyelectrolyte Complexes: « Saloplastic » Candidates for Biomaterials. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2968–2975.
- (75) Zeng, G.; Gao, J.; Chen, S.; Chen, H.; Wang, Z.; Zhang, X. Combining Hydrogen-Bonding Complexation in Solution and Hydrogen-Bonding-Directed Layer-by-Layer Assembly for the Controlled Loading of a Small Organic Molecule into Multilayer Films. *Langmuir* **2007**, *23*, 11631–11636.
- (76) Tang, Z.; Donohoe, S. T.; Robinson, J. M.; Chiarelli, P. A.; Wang, H.-L. Film formation, surface character, and relative density for electrochromic PEI/(PSS:PEDOT) multilayered thin films. *Polymer* **2005**, *46*, 9043–9052.
- (77) Schultz, P.; Vautier, D.; Richert, L.; Jessel, N.; Haikel, Y.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Ogier, J.; Debry, C. Polyelectrolyte multilayers functionalized by a synthetic analogue of an anti-inflammatory peptide, α -MSH, for coating a tracheal prosthesis. *Biomaterials* **2005**, *26*, 2621–2630.
- (78) Hemmerlé, J.; Roucoules, V.; Fleith, G.; Nardin, M.; Ball, V.; Laval, P.; Marie, P.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P. Mechanically Responsive Films of Variable Hydrophobicity Made of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2005**, *21*, 10328–10331.
- (79) Vasco instrument specification note. .
- (80) Maxit, B. Particle size measurements of dark and concentrated dispersions by dynamic light scattering (Technical Note). .
- (81) nanoQ Quick-Start Guide v1.1. **2011**.
- (82) Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **1908**, *25*, 378–445.
- (83) Ellipsometry. Theory - Data evaluation - Simulation (documentation Optrel). .
- (84) Spectroscopic Ellipsometry Tutorial (documentation J.A. Woollam Co., Inc.). .
- (85) The Multiskop (documentation Optrel). .
- (86) Technical Specifications for the LAMBDA 750 UV/Vis/NIR (007639A_02). **2006**.
- (87) Thermo Scientific Evolution 201 and 220 UV-Visible Spectrophotometers (BR51944_E 12/11M). **2010**.
- (88) Dalibart, M.; Servant, L. Spectroscopie dans l'infrarouge (P 2845). *Techniques de l'Ingénieur* **2000**.
- (89) Gardette, J. L. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique (AM 3271). *Techniques de l'Ingénieur* **1998**.
- (90) Vigoureux, J.-M. De l'onde évanescence de Fresnel au champ proche optique. *Ann. Fond. Louis de Broglie* **2003**, *28*, 525–548.
- (91) Karampelas, S. Absorptions infrarouges inhabituelles des diamants dans la zone à un phonon. Diplôme universitaire, Université de Nantes, 2007.
- (92) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis, 2006.
- (93) ArrowTM NC AFM Probe. <http://www.nanoworld.com/tapping-mode-afm-tip-arrow-nc> (accessed mars 22, 2013).

- (94) Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705–8.
- (95) MSCT AFM Probe.
<https://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3419> (accessed juin 21, 2013).
- (96) FastScan-C AFM Probe.
<http://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3761> (accessed mars 22, 2013).
- (97) Karmazsin, É. Thermoconductimétrie du solide (P 1300). *Techniques de l'Ingénieur* **2001**.
- (98) Microworld Four point probe resistivity, doc. FT09 MW. .
- (99) NIST Hall effect measurements. **2011**.
- (100) Van der Pauw, L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review* **1958**, *20*, 220–224.
- (101) Schroder, D. K. *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-Interscience; John Wiley & Sons, Inc., New York.
- (102) Van der Pauw method. *Wikipedia, the free encyclopedia* **2013**.
- (103) Valdes, L. B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proc. I.R.E.* **1954**, *42*, 420–427.
- (104) DeLongchamp, D. M.; Vogt, B. D.; Brooks, C. M.; Kano, K.; Obrzut, J.; Richter, C. A.; Kirillov, O. A.; Lin, E. K. Influence of a Water Rinse on the Structure and Properties of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Films. *Langmuir* **2005**, *21*, 11480–11483.
- (105) Bayer, C. L.; Trenchard, I. J.; Peppas, N. A. Analyzing Polyaniline-poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) Biocompatibility with 3T3 Fibroblasts. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2010**, *21*, 623–634.
- (106) Saint-Aubin, C. (de); Hemmerlé, J.; Boulmedais, F.; Vallat, M.-F.; Nardin, M.; Schaaf, P. New 2-in-1 Polyelectrolyte Step-by-Step Film Buildup without Solution Alternation: From PEDOT-PSS to Polyelectrolyte Complexes. *Langmuir* **2012**, *28*, 8681–8691.
- (107) Ham, H. T.; Choi, Y. S.; Chee, M. G.; Cha, M. H.; Chung, I. J. PEDOT-PSS/singlewall carbon nanotubes composites. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1–10.
- (108) Colsmann, A.; Stenzel, F.; Balthasar, G.; Do, H.; Lemmer, U. Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 1750–1752.
- (109) Kwon, I. W.; Son, H. J.; Kim, W. Y.; Lee, Y. S.; Lee, H. C. Thermistor behavior of PEDOT:PSS thin film. *Synthetic Met.* **2009**, *159*, 1174–1177.
- (110) Ballarin, B.; Fraleoni-Morgera, A.; Frascaro, D.; Marazzita, S.; Piana, C.; Setti, L. Thermal inkjet microdeposition of PEDOT:PSS on ITO-coated glass and characterization of the obtained film. *Synthetic Met.* **2004**, *146*, 201–205.
- (111) Natori, A. Y.; Canestraro, C. D.; Roman, L. S.; Ceschin, A. M. Modification of the sheet resistance of ink jet printed polymer conducting films by changing the plastic substrate. *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **2005**, *122*, 231–235.
- (112) Ummartyotin, S.; Juntaro, J.; Wu, C.; Sain, M.; Manuspiya, H. Deposition of PEDOT:PSS Nanoparticles as a Conductive Microlayer Anode in OLEDs Device by Desktop Inkjet Printer. *J. Nanomater.* **2011**, 2011.
- (113) Tedde, S. F.; Kern, J.; Sterzl, T.; Fürst, J.; Lugli, P.; Hayden, O. Fully Spray Coated Organic Photodiodes. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 980–983.

- (114) Choosakoonkriang, S.; Lobo, B. A.; Koe, G. S.; Koe, J. G.; Middaugh, C. R. Biophysical characterization of PEI/DNA complexes. *J. Pharm. Sci.* **2003**, *92*, 1710–1722.
- (115) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys. A-Hadron. Nucl.* **1959**, *155*, 206–222.
- (116) Sigma-Aldrich. Product info #483095. <http://www.sigmaaldrich.com> (accessed mars 14, 2012).
- (117) Kemerink, M.; Timpanaro, S.; de Kok, M. M.; Meulenkaamp, E. A.; Touwslager, F. J. Three-Dimensional Inhomogeneities in PEDOT:PSS Films. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18820–18825.
- (118) Snaith, H. J.; Kenrick, H.; Chiesa, M.; Friend, R. H. Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode ‘PEDOT:PSS’. *Polymer* **2005**, *46*, 2573–2578.
- (119) Wang, S.-J.; Park, H.-H. Study of PEDOT:PSS-SnO₂ nanocomposite film as an anode for polymer electronics. *J. Electroceram.* **2007**, *18*, 161–165.
- (120) Nardes, A. M.; Janssen, R. A. J.; Kemerink, M. A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 865–871.
- (121) Steirer, K. X.; Berry, J. J.; Reese, M. O.; van Hest, M. F. A. M.; Miedaner, A.; Liberatore, M. W.; Collins, R. T.; Ginley, D. S. Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2781–2786.
- (122) Hoth, C. N.; Steim, R.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Tedde, S. F.; Hayden, O.; Brabec, C. J. Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 587–593.
- (123) Nardes, A. M. On the conductivity of PEDOT:PSS thin films. Ph.D. Thesis, Technische Universiteit, Eindhoven, 2007.
- (124) Fehse, K.; Meerheim, R.; Walzer, K.; Leo, K.; Lovenich, W.; Elschner, A. Lifetime of organic light emitting diodes on polymer anodes. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 083303–3.
- (125) Okuzaki, H.; Hosaka, K.; Suzuki, H.; Ito, T. Effect of temperature on humido-sensitive conducting polymer actuators. *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2010**, *157*, 96–99.
- (126) Talingting, M. R.; Ma, Y.; Simmons, C.; Webber, S. E. Adsorption of Cationic Polymer Micelles on Polyelectrolyte-Modified Surfaces. *Langmuir* **1999**, *16*, 862–865.
- (127) Webber, G. B.; Wanless, E. J.; Bütün, V.; Armes, S. P.; Biggs, S. Self-Organized Monolayer Films of Stimulus-Responsive Micelles. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1307–1313.
- (128) Gensel, J.; Betthausen, E.; Hasenohrl, C.; Trenkenschuh, K.; Hund, M.; Boulmedais, F.; Schaaf, P.; Muller, A. H. E.; Fery, A. Surface immobilized block copolymer micelles with switchable accessibility of hydrophobic pockets. *Soft Matter* **2011**, *7*, 11144–11153.
- (129) Ghosh, S.; Inganäs, O. Conducting Polymer Hydrogels as 3D Electrodes: Applications for Supercapacitors. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1214–1218.
- (130) Sukhishvili, S. A.; Kharlampieva, E.; Izumrudov, V. Where Polyelectrolyte Multilayers and Polyelectrolyte Complexes Meet. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8873–8881.
- (131) Mjahed, H.; Voegel, J.-C.; Chassepot, A.; Senger, B.; Schaaf, P.; Boulmedais, F.; Ball, V. Turbidity diagrams of polyanion/polycation complexes in solution as a potential tool to predict the occurrence of polyelectrolyte multilayer deposition. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2010**, *346*, 163–171.

-
- (132) Merrill, M. H.; Sun, C. T. Fast, simple and efficient assembly of nanolayered materials and devices. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 075606.
- (133) Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **1999**, *16*, 1249–1255.
- (134) Shiratori, S. S.; Rubner, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213–4219.
- (135) Sergeeva, I. P.; Ermakova, T. B.; Churaev, N. V.; Grundke, K.; Yudin, O. Modification of the Quartz Surface by the Adsorption of a Cationic Polyelectrolyte. *Colloid Journal* **2002**, *64*, 478–481.
- (136) Matyba, P.; Yamaguchi, H.; Chhowalla, M.; Robinson, N. D.; Edman, L. Flexible and Metal-Free Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Graphene and PEDOT-PSS as the Electrode Materials. *ACS Nano* **2010**, *5*, 574–580.
- (137) Shahin, S.; Gangopadhyay, P.; Norwood, R. A. Ultrathin organic bulk heterojunction solar cells: Plasmon enhanced performance using Au nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 053109–053109–4.
- (138) Lin, Y.-J.; Li, Y.-C.; Yeh, H.-J.; Wang, Y.-H.; Wen, T.-C.; Huang, L.-M.; Chen, Y.-K. Blending of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) with poly(ethyleneimine) as an active layer in depletion-mode organic thin film transistors. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 253501–253501–3.
- (139) Salsamendi, M.; Marcilla, R.; Döbbelin, M.; Mecerreyes, D.; Pozo-Gonzalo, C.; Pomposo, J. A.; Pacios, R. Simultaneous synthesis of gold nanoparticles and conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) towards optoelectronic nanocomposites. *phys. stat. sol. (a)* **2008**, *205*, 1451–1454.
- (140) Aleshin, A. N.; Williams, S. R.; Heeger, A. J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate). *Synthetic Metals* **1998**, *94*, 173–177.
- (141) Nardes, A. M.; Kemerink, M.; Janssen, R. A. J.; Bastiaansen, J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; van Breemen, A. J. J. M.; de Kok, M. M. Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1196–1200.
- (142) Huang, J.; Miller, P. F.; Wilson, J. S.; de Mello, A. J.; de Mello, J. C.; Bradley, D. D. C. Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 290–296.
- (143) Girtan, M.; Mallet, R.; Caillou, D.; Rusu, G. G.; Rusu, M. Thermal stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid films electrical properties. *Superlattices and Microstructures* **2009**, *46*, 44–51.
- (144) Padinger, F.; Rittberger, R. s.; Sariciftci, N. s. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85–88.
- (145) Weickert, J.; Sun, H.; Palumbiny, C.; Hesse, H. C.; Schmidt-Mende, L. Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 2371–2374.
- (146) Angelo, P. D.; Farnood, R. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Inkjet Inks Doped with Carbon Nanotubes and a Polar Solvent: The Effect of Formulation and Adhesion on Conductivity. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2010**, *24*, 643–659.
- (147) Sangeeth, C. S. S.; Jaiswal, M.; Menon, R. Charge transport in transparent conductors: A comparison. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 063713–063713–6.
-

- (148) Patois, T.; Lakard, B.; Martin, N.; Fievet, P. Effect of various parameters on the conductivity of free standing electrosynthesized polypyrrole films. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 2180-2185.
- (149) Heraeus CleviosTM coating guide, Issue 10, 100-020. **09.00**.
- (150) Zhu, X.; Choy, W. C. H.; Xie, F.; Duan, C.; Wang, C.; He, W.; Huang, F.; Cao, Y. A study of optical properties enhancement in low-bandgap polymer solar cells with embedded PEDOT:PSS gratings. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *99*, 327-332.
- (151) Svensson, O.; Lindh, L.; Cárdenas, M.; Arnebrant, T. Layer-by-layer assembly of mucin and chitosan—Influence of surface properties, concentration and type of mucin. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *299*, 608-616.
- (152) Mott, N. F.; Davis, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2nd éd.; Clarendon Press, Oxford, 1979.
- (153) Menon, R.; Yoon, C. O.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Cao, Y. Transport in polyaniline near the critical regime of the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 17685-17694.
- (154) Gosh, M.; Barman, A.; Meikap, A. K.; De, S. K.; Chatterjee, S. Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline. *Physics Letters A* **1999**, *260*, 138-148.
- (155) Lee, P. A.; Ramakrishnan, T. V. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 287-337.
- (156) Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (NF ENV 13005). **1999**.
- (157) Salsamendi, M.; Abad, J.; Marcilla, R.; Pozo-Gonzalo, C.; Urbina, A.; Grande, H.; Colchero, J.; Mecerreyes, D. Synthesis and electro-optical characterization of new conducting PEDOT/Au-nanorods nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1665-1672.
- (158) Kumar, S. S.; Mathiyarasu, J.; Phani, K. L. Exploration of synergism between a polymer matrix and gold nanoparticles for selective determination of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578*, 95-103.
- (159) Kumar, S. S.; Kumar, C. S.; Mathiyarasu, J.; Phani, K. L. Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions: Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis. *Langmuir* **2007**, *23*, 3401-3408.
- (160) Balamurugan, A.; Ho, K.-C.; Chen, S.-M. One-pot synthesis of highly stable silver nanoparticles-conducting polymer nanocomposite and its catalytic application. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 2544-2549.
- (161) Yin, K.; Zhu, Z. « One-pot » synthesis, characterization, and NH₃ sensing of Pd/PEDOT:PSS nanocomposite. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1115-1118.
- (162) Heo, S. W.; Song, I. S.; Kim, Y. S.; Moon, D. K. Fabrication of OPVs by introducing a conductivity-enhanced hybrid buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *101*, 295-302.
- (163) Saint-Aubin, C. (de); El Hajj Hassan, M.; Kunemann, P.; Patois, T.; Lakard, B.; Fabre, R.; Hemmerlé, J.; Schaaf, P.; Nardin, M.; Vallat, M.-F. PEDOT-PSS based 2-in-1 step-by-step films: a refined study. *to be submitted*.
- (164) Manisankar, P.; Vedhi, C.; Selvanathan, G.; Gurumallesu Prabu, H. Electrochemical synthesis and characterization of novel electrochromic poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-Diclofenac) with surfactants. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 2964-2970.

-
- (165) Henglein, A. Radiolytic Preparation of Ultrafine Colloidal Gold Particles in Aqueous Solution: Optical Spectrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions. *Langmuir* **1999**, *15*, 6738-6744.
- (166) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- (167) Li, X.; Li, Y.; Tan, Y.; Yang, C.; Li, Y. Self-Assembly of Gold Nanoparticles Prepared with 3,4-Ethylenedioxythiophene as Reductant. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5192-5199.
- (168) Dams, R.; Vangeneugden, D.; Vanderzande, D. Plasma Deposition of Thiophene Derivatives Under Atmospheric Pressure. *Chemical Vapor Deposition* **2006**, *12*, 719-727.
- (169) Vangeneugden, D.; Dams, R. A method for atmospheric plasma depositions of conjugated polymer coatings. **2007**, 1-26.
- (170) Dams, R. Plasma deposition of conjugated polymers at atmospheric pressure. PhD thesis, Univeristeit Hasselt, 2007.
- (171) Feng, J.-T.; Zhao, Y.-P. Influence of different amount of Au on the wetting behavior of PDMS membrane. *Biomed Microdevices* **2008**, *10*, 65-72.
- (172) Liu, M.; Wen, Y.; Li, D.; Yue, R.; Xu, J.; He, H. A stable sandwich-type amperometric biosensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-single walled carbon nanotubes/ascorbate oxidase/naftion films for detection of L-ascorbic acid. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *159*, 277-285.
- (173) Yun, Y. H.; Lee, B. K.; Choi, J. S.; Kim, S.; Yoo, B.; Kim, Y. S.; Park, K.; Cho, Y. W. A Glucose Sensor Fabricated by Piezoelectric Inkjet Printing of Conducting Polymers and Bionzymes. *Analytical Sciences* **2011**, *27*, 375-375.
- (174) Xu, J.; Peng, R.; Ran, Q.; Xian, Y.; Tian, Y.; Jin, L. A highly soluble poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)/Au nanocomposite for horseradish peroxidase immobilization and biosensing. *Talanta* **2010**, *82*, 1511-1515.
- (175) Istamboulie, G.; Sikora, T.; Jubete, E.; Ochoteco, E.; Marty, J.-L.; Noguer, T. Screen-printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): A new electrochemical mediator for acetylcholinesterase-based biosensors. *Talanta* **2010**, *82*, 957-961.
- (176) Geissler, A.; Vallat, M.-F.; Vidal, L.; Voegel, J.-C.; Hemmerle, J.; Schaaf, P.; Roucoules, V. Chemical Force Titration of Plasma Polymer-Modified PDMS Substrates by Using Plasma Polymer-Modified AFM Tips. *Langmuir* **2008**, *24*, 4874-4880.
- (177) Geissler, A.; Vallat, M.-F.; Fioux, P.; Thomann, J.-S.; Frisch, B.; Voegel, J.-C.; Hemmerlé, J.; Schaaf, P.; Roucoules, V. Multifunctional Stretchable Plasma Polymer Modified PDMS Interface for Mechanically Responsive Materials. *Plasma Processes and Polymers* **2010**, *7*, 64-77.
- (178) Airoudj, A.; Kulaga, E.; Roucoules, V.; Ploux, L. Mechanically Switchable Biocide Plasma-Polymer Coatings for Biomaterials. *Advanced Engineering Materials* **2011**, *13*, B360-B368.
- (179) Geissler, A. Élaboration d'une nouvelle catégorie de surfaces adaptives sensibles à un stimulus mécanique. Université de Haute-Alsace, 2009.
- (180) Bacharouche, J. De nouvelles surfaces à reconnaissance moléculaire activée par élévation. Université de Haute-Alsace, 2012.
-

- (181) Groenewoud, L. M. H.; Engbers, G. H. M.; Terlingen, J. G. A.; Wormeester, H.; Feijen, J. Pulsed Plasma Polymerization of Thiophene. *Langmuir* **2000**, *16*, 6278-6286.
- (182) Goktas, H.; Ince, F. G.; Iscan, A.; Yildiz, I.; Kurt, M.; Kaya, I. The molecular structure of plasma polymerized thiophene and pyrrole thin films produced by double discharge technique. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 2001-2008.
- (183) Uygun, A.; Oksuz, L.; Yavuz, A. G.; Guleç, A.; Sen, S. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. *Current Applied Physics* **2011**, *11*, 250-254.
- (184) Grill, A. *Cold Plasma in Materials Fabrication*. Wiley-IEEE Press, 1994.
- (185) MED-4750P Product profile. **2012**.
- (186) Bacharouche, J.; Kunemann, P.; Fioux, P.; Vallat, M.-F.; Lalevée, J.; Hemmerlé, J.; Roucoules, V. A simple method for fabrication of filler-free stretchable polydimethylsiloxane surfaces. *Applied Surface Science* **2013**, *270*, 64-76.
- (187) Sharma, V.; Dhayal, M.; Govind; Shivaprasad, S. M.; Jain, S. C. Surface characterization of plasma-treated and PEG-grafted PDMS for micro fluidic applications. *Vacuum* **2007**, *81*, 1094-1100.
- (188) Fritz, J. L.; Owen, M. J. Hydrophobic Recovery of Plasma-Treated Polydimethylsiloxane. *The Journal of Adhesion* **1995**, *54*, 33-45.
- (189) Han, M. G.; Foulger, S. H. Facile Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofibers from an Aqueous Surfactant Solution. *Small* **2006**, *2*, 1164-1169.
- (190) Mohanakrishnan, A. K.; Hucke, A.; Lyon, M. A.; Lakshmikantham, M. V.; Cava, M. P. Functionalization of 3,4-ethylenedioxythiophene. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11745-11754.
- (191) Dai, Q.; Li, Y.; Zhai, L.; Sun, W. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT)-based π -conjugated oligomers: Facile synthesis and excited-state properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, *206*, 164-168.
- (192) Apperloo, J. J.; Groenendaal, L. « Bert »; Verheyen, H.; Jayakannan, M.; Janssen, R. A. J.; Dkhissi, A.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Brédas, J.-L. Optical and Redox Properties of a Series of 3,4-Ethylenedioxythiophene Oligomers. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 2384-2396.
- (193) Turbiez, M.; Frère, P.; Roncali, J. Stable and Soluble Oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s End-Capped with Alkyl Chains. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5357-5360.
- (194) Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Frère, P.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. Push-pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π -conjugating spacer. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 1507-1510.
- (195) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C.; Elandaloussi, E. H.; Frere, P. Control of the bandgap of conducting polymers by rigidification of the [small pi]-conjugated system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *0*, 2249-2250.
- (196) Blanchard, P.; Brisset, H.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J. Bridged Dithienylethylenes as Precursors of Small Bandgap Electrogenerated Conjugated Polymers. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401-2408.
- (197) Perepichka, I. F.; Roquet, S.; Leriche, P.; Raimundo, J.-M.; Frère, P.; Roncali, J. Electronic Properties and Reactivity of Short-Chain Oligomers of 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT). *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 2960-2966.

-
- (198) Silverstein, R. M.; Basler, G. C.; Morill, T. C. *Identification spectrométrique de composés organiques*. 1ère éd.; De Boeck Université, 1998.
- (199) Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A. In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 2739-2750.
- (200) Sakmeche, N.; Aeiyaich, S.; Aaron, J.-J.; Jouini, M.; Lacroix, J. C.; Lacaze, P.-C. Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium. *Langmuir* **1999**, *15*, 2566-2574.
- (201) Cai, D.; Neyer, A.; Kuckuk, R.; Heise, H. M. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *Journal of Molecular Structure* **2010**, *976*, 274-281.
- (202) Graubner, V.-M.; Jordan, R.; Nuyken, O.; Schnyder, B.; Lippert, T.; Kötz, R.; Wokaun, A. Photochemical Modification of Cross-Linked Poly(dimethylsiloxane) by Irradiation at 172 nm. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5936-5943.
- (203) Waddell, E. A.; Shreeves, S.; Carrell, H.; Perry, C.; Reid, B. A.; McKee, J. Surface modification of Sylgard 184 polydimethylsiloxane by 254 nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 5314-5318.
- (204) Analysis of SiO₂ Thin Film on Si Wafer. Shimadzu Application news-spectrophotometric analysis n°A362. .
- (205) Nagai, N.; Hashimoto, H. FT-IR-ATR study of depth profile of SiO₂ ultra-thin films. *Applied Surface Science* **2001**, *172*, 307-311.
- (206) Siffer, F.; Ponche, A.; Fioux, P.; Schultz, J.; Roucoules, V. A chemometric investigation of the effect of the process parameters during maleic anhydride pulsed plasma polymerization. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *539*, 289-299.
- (207) Module de Young. *Wikipédia* **2013**.
- (208) Trenkenschuh, K.; Erath, J.; Kuznetsov, V.; Gensel, J.; Boulmedais, F.; Schaaf, P.; Papastavrou, G.; Fery, A. Tuning of the Elastic Modulus of Polyelectrolyte Multilayer Films built up from Polyanions Mixture. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8954-8961.
- (209) Jugnet Y.; Droulas J. L.; Duc Tran Minh; Pouchelon A. Chemical Bonding and Morphology of Interfaces in Aluminized Silicones from Evaporation and Sputtering. In *Metallization of Polymers*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1990; Vol. 440, p. 467-484.
- (210) Chang, Z. C.; Lin, C. B.; Yang, W. H.; Ho, J. S. Effect of Tensile Strain and Gold Thickness on the Micropattern Topography of Gold Thin Coatings Deposited on Polydimethylsiloxane. *Applied Mechanics and Materials* **2011**, *117-119*, 743-746.
- (211) Leong, K.; Boardman, A. K.; Ma, H.; Jen, A. K.-Y. Single-Cell Patterning and Adhesion on Chemically Engineered Poly(dimethylsiloxane) Surface. *Langmuir* **2009**, *25*, 4615-4620.
- (212) Rezac, M.; Hurak, Z. Towards array micromanipulators based on dielectric elastomers. In *Nanocon 2009, conference proceedings*; 2009; p. 284-290.
- (213) Hemmerlé, J. Pulvérisation cathodique - extrait du cours dispensé à la Faculté dentaire de Strasbourg. .
- (214) Grandcoin, J. Contribution à la modélisation du comportement dissipatif des élastomères chargés: d'une modélisation micro-physiquement motivée vers la caractérisation de la fatigue. Université Aix-Marseille II, 2008.
-

- (215) Clément, F.; Bokobza, L.; Monnerie, L. On the Mullins Effect in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, *74*, 847-870.
- (216) Lapra, A.; Clément, F.; Bokobza, L.; Monnerie, L. Straining Effects in Silica-Filled Elastomers Investigated by Atomic Force Microscopy: From Macroscopic Stretching to Nanoscale Strainfield. *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, *76*, 60-81.
- (217) Müller, T. Advanced nanoscale characterization with diInnova - Phase imaging of polymer materials (documentation Bruker). **2010**.
- (218) Mallégol, J.; Gorce, J.-P.; Dupont, O.; Jeynes, C.; McDonald, P. J.; Keddle, J. L. Origins and Effects of a Surfactant Excess near the Surface of Waterborne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives. *Langmuir* **2002**, *18*, 4478-4487.
- (219) Mallégol, J.; Dupont, O.; Keddle, J. L. Obtaining and Interpreting Images of Waterborne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **2001**, *17*, 7022-7031.
- (220) Efimenko, K.; Rackaitis, M.; Manias, E.; Vaziri, A.; Mahadevan, L.; Genzer, J. Nested self-similar wrinkling patterns in skins. *Nat Mater* **2005**, *4*, 293-297.
- (221) Schweikart, A.; Fery, A. Controlled wrinkling as a novel method for the fabrication of patterned surfaces. *Microchim Acta* **2009**, *165*, 249-263.
- (222) Crowe Julie A.; Efimenko Kirill; Genzer Jan Manipulating Siloxane Surfaces: Obtaining the Desired Surface Function via Engineering Design. In *Science and Technology of Silicones and Silicone-Modified Materials*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2007; Vol. 964, p. 222-255.
- (223) Watanabe, M. Striped-pattern formation of a thin gold film deposited onto a stretched elastic silicone substrate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 1532-1537.
- (224) Rosset, S.; Niklaus, M.; Dubois, P.; Shea, H. R. Metal Ion Implantation for the Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 470-478.
- (225) Lv, R.; Sun, Y.; Yu, F.; Zhang, H. Fabrication of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polysaccharide composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 855-863.
- (226) Chondroitin sulfate A sodium salt from bovine trachea (Product specification sheet). **2011**.
- (227) Bruyere, O.; Reginster, J.-Y. Glucosamine and Chondroitin Sulfate as Therapeutic Agents for Knee and Hip Osteoarthritis. *Drugs Aging* **2007**, *24*, 573-580.
- (228) Li, C.; Numata, M.; Hasegawa, T.; Fujisawa, T.; Haraguchi, S.; Sakurai, K.; Shinkai, S. Water-soluble Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposites Created by a Templating Effect of β -1,3-Glucan Schizophyllan. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1532-1533.
- (229) Jin, S.-M.; Joo, Y.-T.; Park, Y.-J.; Kim, Y. Facile preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via a miniemulsion polymerization process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 1442-1449.
- (230) Teixeira-Dias, B.; del Valle, L. J.; Estrany, F.; Mano, J. F.; Reis, R. L.; Alemán, C. Dextrin- and Conducting-Polymer-Containing Biocomposites: Properties and Behavior as Cellular Matrix. *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, *297*, 359-368.
- (231) Asplund, M.; Holst, H.; Inganäs, O. Composite biomolecule/PEDOT materials for neural electrodes. *Biointerphases* **2008**, *3*, 83-93.

- (232) Higgins, T. M.; Moulton, S. E.; Gilmore, K. J.; Wallace, G. G.; in het Panhuis, M. Gellan gum doped polypyrrole neural prosthetic electrode coatings. *Soft Matter* **2011**, 7, 4690-4695.
- (233) Jonas, F.; Heywang, G.; Schmidtberg, W.; Heinze, J.; Dietrich, M. Method of imparting antistatic properties to a substrate by coating the substrate with a novel polythiophene. **1991**.
- (234) Winter, I.; Reese, C.; Hormes, J.; Heywang, G.; Jonas, F. The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics* **1995**, 194, 207-213.
- (235) Corradi, R.; Armes, S. P. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals* **1997**, 84, 453-454.
- (236) Seo, K. I.; Chung, I. J. Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter. *Polymer* **2000**, 41, 4491-4499.
- (237) Kim, J.; Kim, E.; Won, Y.; Lee, H.; Suh, K. The preparation and characteristics of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization. *Synthetic Metals* **2003**, 139, 485-489.
- (238) Choi, J. W.; Han, M. G.; Kim, S. Y.; Oh, S. G.; Im, S. S. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions. *Synthetic Metals* **2004**, 141, 293-299.
- (239) Chahma, M. Synthesis and characterization of poly(thiophene sulfides) prepared via chemically initiated oxidative polymerization methods. *Synthetic Metals* **2005**, 155, 474-479.
- (240) Dai, T.; Jiang, X.; Hua, S.; Wang, X.; Lu, Y. Facile fabrication of conducting polymer hydrogels via supramolecular self-assembly. *Chem. Commun.* **2008**, 0, 4279-4281.
- (241) Wu, J.; Li, Y.; Feng, W. A novel method to form hollow spheres of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Growth from a self-assemble membrane synthesized by aqueous chemical polymerization. *Synthetic Metals* **2007**, 157, 1013-1018.
- (242) Jonas, F.; Krafft, W. New polythiophene dispersions, their preparation and their use. **1991**.
- (243) Chondroitin sulfate A sodium salt from bovine trachea (Aldrich Product Information Sheet). **2003**.
- (244) Dai, T.; Jiang, X.; Hua, S.; Wang, X.; Lu, Y. Facile fabrication of conducting polymer hydrogels via supramolecular self-assembly. *Chem. Commun.* **2008**, 4279-4281.
- (245) Krafft, W.; Jonas, F.; Muys, B.; Quintens, D. Antistatic plastic parts. **1993**.
- (246) *Light Scattering from Polymers*. Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 1983; Vol. 48.
- (247) *Light Scattering from Microstructures - Lectures of the Summer School of Laredo, University of Cantabria, Held at Laredo, Spain, Sept. 11-13, 1998*. Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2000; Vol. 534.
- (248) Russo, P. Dynamic Light Scattering. **2009**.
- (249) DLS technical note (MRK656-01). .
- (250) Dynamic light scattering. *Wikipedia, the free encyclopedia* **2013**.
- (251) Pérez, J.-P. *Optique. Fondements et applications*. 5ème éd.; Masson, Paris, 1996.
- (252) Pérez, J.-P.; Carles, R.; Fleckinger, R. *Électromagnétisme. Vide et milieux matériels*. Masson, Paris, 1990.
- (253) Bernoux, F. Ellipsométrie. Théorie (R 6490). *Techniques de l'Ingénieur* **2003**.
- (254) Lahmani, M.; Houdy, P.; Boisseau, P. Les nanosciences. 3 Nanobiotechnologies et nanobiologie. Échelles; Belin, Paris, 2007.

- (255) Maurizot, J.-C. Activité optique : dichroïsme circulaire (R 6470v2). *Techniques de l'Ingénieur* **2009**.
- (256) Arnaud, P. *Cours de chimie organique*. Dunod, Paris, 1990.
- (257) Giordano, V. Génération de fréquence (R 682). *Techniques de l'Ingénieur* **2007**.
- (258) Pauporté, T.; Lincot, D. Microbalance à cristal de quartz (P 2220). *Techniques de l'Ingénieur* **2006**.
- (259) Quartz crystal microbalance. *Wikipedia, the free encyclopedia* **2013**.
- (260) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck, Paris, 2003.
- (261) Rivoal, J.-C.; Frétnigny, C. Microscopie à force atomique (AFM) (R 1394). *Techniques de l'Ingénieur* **2005**.
- (262) Johnson, L. L. Atomic Force Microscopy (AFM) for Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **2008**, 81, 359-383.
- (263) Salvan, F.; Thibaudau, F. Microscopie à sonde locale (P 895). *Techniques de l'Ingénieur* **1999**.
- (264) Coulon, G. Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique (AM 3280). *Techniques de l'Ingénieur* **2000**.
- (265) Trtik, P.; Kaufmann, J.; Volz, U. On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* **2012**, 42, 215-221.
- (266) Dimension FastScan (Brochure B077, Rev. A2). **2011**.
- (267) Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology (Application Note #133, Rev. A0). **2011**.
- (268) Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM (Application Note #128, Rev. B0). **2012**.
- (269) Foster, B. New Atomic Force Microscopy (AFM) Approaches Life Sciences Gently, Quantitatively, and Correlatively. *American Laboratory* **2012**, 24-28.
- (270) Sheet resistance. *Wikipedia, the free encyclopedia* **2013**.
- (271) Bidan, G. Développement et applications des polymères conducteurs électroniques. In *Propriétés électriques des polymères et applications*.; Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires; GFP, 1992; Vol. 9.
